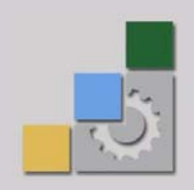


المملكة العربية السعودية

المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج



تخصص مختبرات كيميائية

أساسيات الكيمياء التحليلية

١٦٥كيم

طبعة ١٤٢٩ هـ

مقدمة

الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التنموي: لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته ، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " **أساسيات الكيمياء التحليلية** " لمتدربي تخصص " **مختبرات كيميائية** " في الكليات التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه؛ إنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

تمهيد

يستخدم و يستهلك الإنسان في حياته اليومية كمية كبيرة من المواد الكيميائية ، و يهدف التحليل الكيميائي إلى تحديد هذه المواد كميا و كيفيا. و يطبق التحليل الكيميائي في مجالات متعددة و منها: الزراعة ، صناعة الأدوية ، تلوث البيئة ، صناعات الحديد و الصلب و الزجاج و الخزفيات و الأسمنت ، الصناعات التعدينية و المناجم ، صناعات البترول و تكريره و البتروكيماويات ، علوم الأرض ، الطب الشرعي.... الخ.

بالرغم من تقدُّم طرق التحليل الآلي على الطرق التقليدية بسبب سرعتها و قدرتها على قياس تراكيز ضئيلة جداً (جزء في المليون و جزء في البليون) ، إلا أن الحاجة لا زالت إلى استخدام التحليل التقليدي في حالات عديدة و منها معايرة طرق التحليل الآلي الجديدة و ذلك بمقارنتها بطريقة قياسية كلاسيكية ، نجد أن الطرق التقليدية تتمتع بمصداقية عالية ، كما تستخدم هذه الطرق في معايرة أجهزة التحليل الآلي. و في بعض الحالات يفضل استخدام الطرق التقليدية بدلا من الطرق الآلية مثلا في حالة كون تركيز المادة المراد تقديرها عالياً جداً و التي يمكن أن ينتج عند قياسها أخطاء بسبب تخفيف العينة.

و الهدف الرئيسي من هذه الحقيبة هو وصف أساسيات الكيمياء التحليلية ، و بعد الانتهاء من هذه الحقيبة يكون الطالب قادرا على:

١. تطبيق الطرق التقليدية للتحليل الكيميائي لتقدير المادة كميا ، حساب نسبة المادة المراد تقديرها بالطرق الصحيحة ، و كذلك القدرة على شرح ميكانيكية التفاعلات مستندا على الأسس النظرية.
٢. تطبيق طرق التحليل النوعي لمعرفة مما تحتويه العينة من شقوق قاعدية و حامضية و القدرة على وصف ميكانيكية التفاعلات الخاصة بهذا النوع من التحليل.

تحتوي حقيبة أساسيات الكيمياء التحليلية على أربع وحدات تدريبية و هي:

١. عمليات التحليل الكيميائي: تتناول هذه الوحدة مفهوم التحليل الكيميائي و خطواته.
٢. التحليل الحجمي: تأتي هذه الوحدة لتصف مبادئ المعايرة و الأسس النظرية لأنواع المعايرات وتطبيقاتها في الحياة العملية (معايرات الأحماض و القواعد ، الترسيب ، الأكسدة و الاختزال و المعايرات التي تتضمن تكوين مركبات معقدة).

٣. التحليل الوزني: تصف هذه الوحدة خطوات التحليل الوزني و الحسابات الخاصة به.
٤. الأسس النظرية للتحليل النوعي: نتطرق في هذه الوحدة إلى مبادئ التحليل النوعي النظرية حتى يستطيع الطالب أن يصف ميكانيكية التفاعلات التي يقوم بها.

أساسيات الكيمياء التحليلية

عمليات التحليل الكيميائي

عمليات التحليل الكيميائي

١

الجدارة:

أن يكون الطالب قادرا على تعريف التحليل الكيميائي و أقسامه، و كذلك وصف عمليات التحليل الكيميائي.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. تعريف التحليل الكيميائي و تقسيمه إلى أنواعه.

٢. و صف كل خطوة من عمليات التحليل الكمي الكيميائي.

الوقت المتوقع:

٥ ساعات.

متطلبات الجدارة:

معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائب السابقة".

عمليات التحليل الكيميائي

١. مقدمة :

تشمل هذه الوحدة مدخلاً للتحليل الكيميائي يستطيع الطالب من خلالها (١) تعريف التحليل الكيميائي و تفرعاته ، (٢) وصف عمليات التحليل الكمي الكيميائي و تطبيق خطواتها المتعددة في تحليل المادة كميا و هي: تحديد المشكلة ، أخذ العينة ، تحضير العينة ، فصل المتداخلات ، القياسات والحسابات و محتوى التقارير.

٢. التحليل الكيميائي و أنواعه :

يمكن تقسيم التحليل الكيميائي إلى نوعين أساسيين هما التحليل النوعي و التحليل الكمي.

٢ ـ ١ التحليل النوعي Qualitative Analysis:

الغرض من التحليل النوعي Qualitative analysis هو الكشف عن أي مادة (عناصر كيميائية ، أملاح بسيطة أو خليط من عدة مواد) في العينة المحللة. و ينقسم هذا النوع من التحليل إلى فرعين رئيسين:

١. التحليل النوعي للمركبات غير العضوية: في هذا النوع يُكشف عن وجود أو عدم وجود كاتيونات أو آنيونات لأملاح بسيطة أو خليط من الأملاح (مثلا في سبيكة أو مركب كيميائي). و يعتمد هذا النوع من التحليل على التفاعل الكيميائي و كذلك على اختبارات اللهب.
٢. تحليل المركبات العضوية: هنا يتم الكشف عن الكربون و الهاليدات و الكبريت والنيتروجين ، ... الخ. كما يهدف إلى التعرف على الجزيئات أو المركبات العضوية الموجودة في العينة.

٢ ـ ٢ التحليل الكمي Quantitative Analysis:

يختص التحليل الكمي Quantitative analysis بتقدير نسبة المادة المراد تقديرها في العينة ، و ينقسم إلى نوعين: التحليل الكمي الكيميائي Quantitative chemical analysis و التحليل الكمي الآلي Quantitative instrumental analysis.

٢ ـ ٢ ـ ١ التحليل الكمي الكيميائي Quantitative Chemical Analysis:

يعتمد هذا النوع من التحليل على التفاعل الكيميائي التالي:

$$Y + X \rightarrow P$$

حيث Y هي المادة المعلومة التركيز و المسماة بالكاشف Reagent ، X هي المادة المجهولة التركيز والمراد تقديرها ، و P النواتج.

- فإذا تم تقدير تركيز X مستخدما حجم الكاشف (عند نقطة النهاية) و تركيزه و حجم المجهول فنسمي هذا النوع من التحاليل بالتحليل الحجمي Volumetric analysis.
- و إذا كانت دالة التحليل هي الوزن أي يتم تقدير نسبة X في الصيغة الموزونة للناتج P ، فإننا نكون في مجال التحليل الوزني Gravimetric.

و يلاحظ أن التحليل الكمي الكيميائي يعتمد على أدوات بسيطة مثل السحاحة و الميزان الحساس و بالتالي لا يعتمد على أجهزة معقدة. و تسمى طرق التحليل الكمي الكيميائي بالطرق التقليدية أو الكلاسيكية.

٢ ـ ٢ ـ ٢ التحليل الكمي الآلي Quantitative Instrumental Analysis:

يعتمد هذا النوع من التحليل على الصفات الطبيعية Physical Properties للمادة (مثل الامتصاص و الانبعاث) بحيث غالبا ما لا يستخدم أي تفاعل كيميائي. على سبيل المثال: تقدير الرصاص في الماء عن طريق الامتصاص الذري للطيف Atomic Absorption Spectrometry .

أحيانا تستعمل الطرق الطبيعية الكيميائية Physico-chemical Methods ، مثل تقدير الكروم الموجود على شكل Cr^{3+} في كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 و ذلك بأكسدة هذا الأخير إلى أيون الكرومات CrO_4^{2-}.

و بعكس الطرق التقليدية ، يعتمد التحليل الكمي الآلي على أجهزة أكثر تعقيدا بهدف تقدير الصفات الطبيعية للمادة المراد تقديرها بدقة و حساسية عالية ، و تظهر قدرة هذه الطرق في تقدير المواد ذات تراكيز صغيرة جدا.

٣. عمليات التحليل الكيميائي:

تحتوي عمليات التحليل الكمي على خطوات و عمليات متعددة يمكن ترتيبها كالآتي:

١. تحديد المشكلة.
٢. أخذ العينة.
٣. تحضير العينة.
٤. فصل المتداخلات.
٥. القياسات.
٦. الحسابات و التقارير.

٣ـ ١ تحديد المشكلة Defining the problem:

عند تحديد المشكلة في التحليل الكمي يجب على المحلل الكيميائي أن يجيب على متطلبات كل خطوة من الخطوات التالية:

١. قبل تصميم عملية التحليل، يجب على المحلل معرفة نوع العينة و المعلومات المطلوبة منه.
٢. طريقة التحليل ستعتمد على المعلومات المطلوبة من المحلل:
   أ. طريقة أخذ العينة.
   ب. وزن العينة.
   ج. دقة طريقة التحليل.
   د. مصداقية طريقة التحليل.

٣. بعد التعرف على متطلبات التحليل، طريقة التحليل ستعتمد على عدة عوامل:
   أ. خبرة المحلل.
   ب. الأجهزة المتوفرة.
   ج. الدقة و المصداقية المطلوبة.
   د. الميزانية المتوفرة.
   هـ . مدة التحليل المتوفرة.

٣ـ ٢ أخذ العينة Sampling:

العينة المطلوبة هي العينة المعبرة التي تمثل تمام التمثيل لنفس مكونات الكمية الكلية Bulk Material. و يكون الحصول على مثل هذه العينة سهلا بالنسبة إلى المواد المتجانسة Homogeneous

كالماء و النفط و الهواء و الدم و تزداد الصعوبة كلما قل التجانس Heterogeneous للكمية الكلية (صخور، تربة...).

و سنتطرق هنا إلى طرق أخذ عينات الماء و التربة.

٣ـ ٢ ـ ١ أخذ عينات الماء Water sampling:

نوع العبوة المستخدمة لجمع عينات الماء يختلف حسب طبيعة المادة المراد تقديرها.

- لتقدير المكونات العضوية (مثل الدهون ، الزيوت ، المذيبات، ...): تؤخذ العينة في عبوة من الزجاج المقوي (مثل البيريكس Pyrex) تم وضعها في فرن حرق عند درجة 450 درجة مئوية قبل عملية أخذ العينة بـ 24 ساعة.
- لتقدير المكونات غير العضوية تؤخذ العينة في عبوة من البوليمر مثل PTFE polytetrafluoroethylene.

و يجب ترشيح العينة أثناء أو مباشرة بعد أخذها و ذلك لمنع امتصاص العناصر المذابة من قبل المواد المعلقة (أقل من 45 ميكرون) كما يجب حفظ العينة في حالة عدم تحليلها فورا كما يلي:

- تحفظ العينة عند درجة حرارة 4 درجة مئوية لمنع التبخر أو التحلل البيولوجي Biodegradation. للمكونات المراد تحليلها.
- في حالة تحليل الكاتيونات ، يضاف حمض النيتريك النقي مباشرة بعد عملية الترشيح حتى يصبح الأس الهيدروجيني يساوي (pH = 2) و ذلك لمنع ترسب الكاتيونات على جدران العبوة.

٣ـ ٢ ـ ٢ أخذ عينات التربة Soil sampling:

لجمع عينات من التربة تستخدم البريمة حتى عمق المحراث (30 سم تقريباً) و أقل عمق (10 سم) وللعديد من الأغراض يتم جمع عينة مكونه من (1 ـ 2 كجم) كأقل كمية مطلوبة بحيث تكون كافية لتوفير نصف كيلوجرام كعينة جافة. ويجب حفظ العينات في أكياس من البولي إثيلين Polyethylene قبل أخذها للمختبر للتجفيف والمعالجة.

٣ ـ ٣ تحضير العينة Sample preparation:

١. التجفيف Drying و الوزن Weighing: يتم التجفيف في فرن تجفيف عند درجة 100 إلى 110 درجة مئوية لمدة 1ـ 2 ساعة و مباشرة بعد ذلك تترك العينة لكي تبرد في مجفِّف Desiccator. توزن العينة المجففة بدقة مستخدما ميزاناً حساساً.

٢. حرق العينة Sample ashing:

في حالة تقدير مكونات غير عضوية في المواد العضوية (عينة عضوية) ، يتم التخلص من المكونات العضوية (غير المرغوب فيها) بطريقتين:

- التجفيف الجاف Dry ashing: هنا تحرق العينة عند درجة حرارة تتراوح بين 400 و 700 درجة مئوية لمدة 24 ساعة.

- التجفيف الرطب Wet ashing: هنا تحرق العينة بتسخينها في أحماض مؤكسدة مثل حمض النيتريك Nitric acid ، حمض الكبريتيك Sulfuric ، حمض البيروكلوريك ، أو خليط من الأحماض.

٣. إذابة العينة Sample dissolution:

- استخدام المذيب المناسب بشكل مباشر: من أهم المذيبات الماء الذي يُذيبُ مركبات غير عضوية كثيرة إلى جانب عدد كبير من المركبات العضوية. فإن لم تذب العينة في الماء و كانت مركبة من مادة عضوية فنجرب المذيبات العضوية مثل الكحولات و الكيتونات. و إذا كانت المواد المكونة للعينة غير عضوية فنستخدم الأحماض المعدنية بشكل انفرادي أو على شكل خليط مثل الماء الملكي Aqua Regia (HCl-HNO3; 1:3).

- الصهر مع مركبات كيميائية ثم الإذابة في المذيب المناسب: و عند فشل جميع المحاولات الممكنة لإذابة العينة الغير عضوية ، تصهر العينة مع المركب في فرن حرق عند درجات حرارة عالية. إذا كانت المواد الغير عضوية ذات طبيعة قاعدية يستخدم مثلا بيروكبريتات البوتاسيوم $K_2S_2O_5$. أما إذا كانت المواد غير العضوية ذات طبيعة حامضية يستخدم مثلا كربونات الصوديوم Na_2CO_3 . و في حالة كون المواد الغير عضوية صعبة الذوبان يستعمل مثلا فوق أكسيد الصوديوم Na_2O_2 . و أخيرا تذوب نواتج عملية الصهر بعد تبريده في محلول مائي أو محلول حمضي مخفف.

٣ ـ ٤ **فصل المتداخلات** Eliminating interferences:

يشمل المتداخل أي مادة غريبة يمكن أن تمنع التقدير الصحيح للمادة المراد تقديرها. المتداخلات تؤدي إلى خطأ في النتائج فيجب التخلص منها و يمكن تعريف عملية فصل المتداخلات بأنه فصل المكونات التي تتداخل مع المادة المراد تقديرها و تستخدم عدة طرق لفصلها:

١. ترسيب المتداخل أو المكون المطلوب ترسيبا كميا بواسطة كاشف كيميائي أو بطريقة الترسيب الكهربائي Electrodeposition.
٢. طرق الفصل الكروماتوجرافية Chromatography مثل التبادل الأيوني Ion Exchange أو بطرق الاستخلاص Extraction.
٣. الحجب الكيميائي Masking.

٣ ـ ٥ القياسات Measurements:

اختيار طريقة التحليل يعتمد على خبرة المحلل الكيميائي و هناك عدة عوامل أخرى تؤثر على اختيار طريقة القياس:

١. السرعة.
٢. الدقة و المصداقية.
٣. سهولة الطريقة.
٤. عدد العينات: فإذا كان عدد العينات المطلوب تحليلها كبيراً فإننا نضطر لاستخدام طرق آلية Automatic methods.

٣ ـ ٦ الحسابات و التقارير Calculations and reporting data:

بعد الانتهاء من القياسات للمادة المراد تقديرها Analyte ، تحسب نسبة هذه المادة في العينة ويمكن التعبير عن نسبتها بطريقة مطلقة Absolute method أو بطريقة نسبية Relative method. تعتبر الطريقة النسبية هي الأكثر استخداما مثل النسبة المئوية percent أو الجزء في المليون Parts per million.

في حالة استخدام تحاليل مزدوجة (ثلاثة أو أكثر) Replicate analyses يجب توضيح الدقة في التقرير مثلا على شكل انحراف معياري Standard deviation مع المعدل Mean. و أهمية الدقة تكمن في إعطاء نسبة الخطأ في نتائج المحلل و على المحلل أن يُقيّم نتائجه و يقرر هل الخطأ راجع لسبب عشوائي Random error أو خطأ منتظم Determinate error.

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. فرق بين الحرق الجاف و الحرق الرطب.
٢. فرق بين التحليل النوعي و التحليل الكمي.
٣. اشرح طريقة أخذ عينة من الماء.
٤. ما هو الهدف من استخدام تحاليل مزدوجة.
٥. اذكر العوامل التي تؤثر على اختيار طريقة القياس.
٦. اذكر مكونات الماء الملكي و نسبة كل واحد منها.

إجابة الامتحان الذاتي

١. تحرق العينة في حالة تقدير عناصر غير عضوية في مادة عضوية و يمكن التخلص من المواد العضوية بحرقها في فرن حرق (الحرق الجاف) أو تسخينها في أحماض مؤكسدة (الحرق الرطب).

٢. الهدف من التحليل النوعي هو معرفة مكونات العينة أما التحليل الكمي فيستخدم لتقدير نسبة هذه المكونات.

٣. طريقة أخذ عينة من الماء:

- تقدير المكونات العضوية (مثل الدهون ، الزيوت ، المذيبات، ...): تؤخذ العينة في عبوة من الزجاج المقوي (مثل البيريكس Pyrex) تم وضعها في فرن حرق عند درجة 450 درجة مئوية قبل عملية أخذ العينة بـ 24 ساعة.
- تقدير المكونات الغير عضوية: تؤخذ العينة في عبوة من البوليمر مثل PTFE polytetrafluoroethylene.

يجب ترشيح العينة أثناء أو مباشرة بعد أخذها و هذا لمنع امتصاص العناصر المذابة من طرف المواد المعلقة (أقل من 45 ميكرون). كما يجب حفظ العينة في حالة عدم تحليلها كما يلي:

- يُحتفظ بالعينة عند درجة 4 درجة مئوية لمنع التبخر أو التحلل البيولوجي (biodegradation). للمكونات المراد تحليلها.
- في حالة تحليل الكاتيونات ، يضاف حمض النيتريك النقي مباشرة بعد عملية الترشيح حتى يصبح الأس الهيدروجيني يساوي (pH = 2) و ذلك لمنع ترسب الكاتيونات على جدران العبوة.

٤. الهدف من إجراء تحاليل مزدوجة هو قياس دقة التحليل.

٥. العوامل التي تؤثر على اختيار طريقة القياس هي: سرعة طريقة التحليل ، الدقة و المصداقية ، الوقت المتوفر للتحليل ، عدد العينات.

٦. يتكون الماء الملكي من خليط من حمض الهيدروكلوريك و حمض النيتريك بنسبة ١:٣ على التوالي.

أساسيات الكيمياء التحليلية

التحليل الحجمي

2

الجدارة:

أن يكون الطالب قادرا على وصف الأسس النظرية لكل أنواع معايرات التحليل الحجمي (معايرات الأحماض و القواعد ، الترسيب ، الأكسدة و الاختزال ، المركبات التي تتضمن تكوين مركبات معقدة).

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. وصف مبادئ المعايرة و متطلباتها و تقسيم معايرات التحليل الحجمي إلى أنواعها.
٢. وصف الأسس النظرية لكل أنواع المعايرات.
٣. تطبيق حسابات المعايرة بالطرق الصحيحة لحساب تركيز المادة المراد تقديرها في كل أنواع المعايرات.
٤. التمييز بين الطرق المباشرة و الغير مباشرة في معايرات اليود و المركبات المعقدة.
٥. تعريف الأدلة الخاصة لكل أنواع المعايرات و وصف ميكانيكية عملها.

الوقت المتوقع:

٥ ساعات.

متطلبات الجدارة:

معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائب السابقة".

الفصل الأول: مدخل إلى التحليل الحجمي

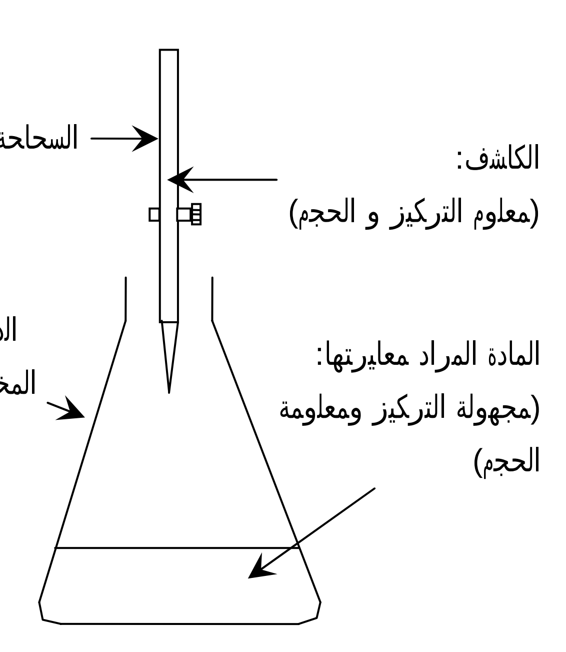
Volumetric Analysis - An Introduction

١. مقدمة:

في هذا النوع من التحاليل تستخدم أحجام المحاليل لمعرفة تركيز أحد المواد الدخلة في التفاعل، أو بصورة أدق: استعمال حجم معين من محلول معلوم التركيز (محلول قياسي و يعرف كذلك بالكاشف) لإيجاد تركيز المادة المراد معايرتها و المجهولة التركيز (الشكل ١). و عليه مطلوب في مثل هذه العمليات:

١. معرفة أحجام المحاليل المتفاعلة بدقة.

٢. معرفة تركيز أحد المواد الداخلة في معادلة التفاعل.



الشكل ١: طريقة التحليل الحجمي

٢. نقطة النهاية End point و نقطة التكافؤ Equivalence point :

٢ـ ١ نقطة النهاية End point:

هي النقطة أو اللحظة التي يظهر عندها تغير مرئي (تغير اللون) في المحلول في دورق المعايرة دليلا علي نهاية التفاعل بين الكاشف و المجهول ويستعمل الدليل لتحديد نقطة النهاية. وهناك عدة طرق منها:

١. تغير أحد ألوان المتفاعلين (دليل ذاتي).
٢. استخدام دليل كيميائي يتغير لونه عند نقطة النهاية.
٣. استخدام جهاز خاص مثل جهاز قياس الرقم الهيدروجيني pH-meter.

٢ـ ٢ نقطة التكافؤ Equivalence point:

تُعرّف نقطة التكافؤ بأنها اللحظة التي يكون عندها التفاعل كاملا و اتحاديا Stoichiometric بين الكاشف و المجهول.

مثال ١: في حالة معايرة محلول مجهول التركيز من حمض الهيدروكلوريك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

في هذا المثال نقطة التكافؤ تحدث عند استهلاك كل حمض الهيدروكلوريك ، أي بعبارة أخرى كل مولات HCl تكون قد تفاعلت مع نفس عدد المولات من NaOH (لأن نسبة التفاعل 1:1).

مثال ٢: في حالة معايرة محلول مجهول التركيز من حمض الكبريتيك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم:

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

في هذا المثال نقطة التكافؤ تحدث عند استهلاك كل حمض الكبريتيك ، أي بعبارة أخرى كل مولات H_2SO_4 تكون قد تفاعلت مع عدد مولات من NaOH مقداره ضعف عدد مولات الحمض (لأن نسبة التفاعل هنا هي 2:1).

٣. متطلبات المعايرة:

١. أن يكون التفاعل بين المحلولين بسيطا ويمكن تمثيله بمعادلة كيميائية موزونة.
٢. يجب أن يكون التفاعل سريعا.
٣. أن يكون من الممكن الاستدلال علي لحظة انتهاء التفاعل (نقطة النهاية).
٤. عدم ظهور تفاعلات جانبية.
٥. يحب أن يكون التفاعل كميا بحيث يكون توازن التفاعل متجها باتجاه أقصى اليمين:

$$A + B \rightarrow C + D$$

٤. المحاليل القياسية Standard solutions:

المحلول القياسي هو محلول الكاشف المعلوم التركيز و تحضر المحاليل القياسية من نوعين من المواد :

١. مادة قياسية أولية Primary standard.
٢. مادة قاسيه ثانوية Secondary standard.

٤ ـ ١ المادة القياسية الأولية Primary standard:

٤ ـ ١ ـ ١ الشروط الواجب توفرها للمادة القياسية الأولية

١. أن تكون ذات درجة عالية من النقاء.
٢. أن تكون مستقرة غير متأثرة بالهواء الجوي .
٣. أن تكون قادرة على التفاعل كمياً مع المادة المراد تقديرها.
٤. أن تكون قابلة للذوبان في المذيبات المختلفة.
٥. أن تكون سهلة التجفيف والوزن.
٦. أن تكون ذات وزن جزيئي كبير لتقليل نسبة الخطأ في عملية الوزن.

٤ ـ ١ ـ ٢ أمثله للمواد القياسية الأولية:

١. أمثلة لمواد قياسية أولية قاعدية: كربونات الصوديوم Sodium carbonate, Na_2CO_3 و رباعي بورات الصوديوم (البوراكس) Sodium tetraborate, borax, $Na_2B_4O_7.10H2O$.
٢. أمثلة لمواد قياسية أولية حامضية: حامض الأوكساليك Oxalic acid, $H_2C_2O_4$ ، حامض البنزويك C_6H_5COOH و فثالات البوتاسيوم الحمضية Potassium acid phthalate, $KH(C_8H_4O_4)$.

٤ ـ ٢ المادة القياسية الثانوية Secondary standard:

في حالة عدم توفر مادة أولية نقية لمركب الكاشف يُلجأ إلى تحضير محلول ذي تركيز تقريبي باستخدام مادة غير أولية لمركب الكاشف (ماده ثانوية) ومن ثم يتم إيجاد التركيز الحقيقي لذلك المحلول عن طريق معايرته بواسطة محلول قياسي أولي و تسمى هذه العملية بالتقييس Standardization. فمثلا NaOH مادة غير أولية لأنها غير نقية لذا لابد من تحديد التركيز الحقيقي و ذلك بمقايسته بمادة أولية مثل فثالات البوتاسيوم الحمضية وبعد ذلك يمكن استخدام NaOH لمعايرة مواد أخرى مثل H_2SO_4.

٥. أنواع التفاعلات المستخدمة في التحليل الحجمي:

تنقسم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى قسمين رئيسين: (١) نوع يتضمن التفاعلات التي لا يصاحبها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة و إنما تعتمد على اتحاد الأيونات مع بعضها فقط وهذه تشمل تفاعلات التعادل ، الترسيب و التعقيد و (٢) نوع آخر يتضمن تفاعلات الأكسدة و الاختزال و التي يحدث أثنائها تغير في الحالة التأكسدية. وعليه يمكن تقسيم طرق التحليل الحجمي إلى أربعة أقسام:

١. معايرات الأحماض والقواعد Acid-base titrations.
٢. معايرات الترسيب Precipitation titrations.
٣. المعايرات التي تتضمن تكوين مركب معقد Complexometric titrations.
٤. معايرات الأكسدة و الاختزال Oxidation–reduction titrations.

٦. الحسابات :

٦- ١ الحسابات الأساسية:

أ. الوزن الجزيئي Molecular weight

مثال: أحسب الوزن الجزيئي لمركب كربونات الصوديوم Na_2CO_3. Na = 23, C = 12, O = 16

$$MW_{Na2CO3} = (2 \times 23) + 12 + (3 \times 16)$$
$$MW_{Na2CO3} = 106 \text{ g/mol}$$ (١٠٦ جرام/ مول)

ب. عدد المولات Number of moles

عدد المولات = وزن المركب / الوزن الجزيئي

مثال: أحسب عدد مولات كربونات الصوديوم الموجودة في ٢١٢ جرام من هذا المركب.

عدد المولات = ١٠٦/٢١٢ = ٢ مول

ج. المولارية

المولارية = عدد المولات / الحجم (ل)

المولارية = عدد الملمولات / الحجم (مل)

مثال: تم ذوبان ٥٣ جرام من كربونات الصوديوم في دورق حجمه ٥ لتر. أحسب التركيز المولاري لهذا المحلول.

أولا: نحسب عدد مولات كربونات الصوديوم المذابة:

عدد المولات = ٥٣/١٠٦ = ٠,٥ مول

ثانيا نسحب المولارية:

المولارية = ٠,٥/٥ = ٠,١ مولار

٦- ٢ حسابات المعايرة:

أثناء المعايرة نحصل على حجم أحد المواد الداخلة في تفاعل المعايرة (قراءة السحاحة) و بما أن حجم المادة الأخرى (في الدورق) يكون معلوما و كذلك تركيز المحلول القياسي ، لذا يمكن إيجاد تركيز المجهول من القانون التالي آخذين في الاعتبار نسب التفاعل (عدد المولات) من المعادلة الموزونة:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

مثال:

تمت معايرة 10 مل من هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع حمض الكبريتيك H_2SO_4 (تركيزه 0.1 مولار) فإذا كان حجم الحامض عند نقطة التكافؤ 9 مل:

١. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل أعلاه.

٢. احسب مولارية NaOH.

الحل:

١. نكتب المعادلة الكاملة:

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

2mole : 1mole

٢. نحسب المولارية:

$$\frac{\text{number of mmoles of NaOH}}{\text{number of mmoles of } H_2SO_4} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{M_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4}} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{NaOH} \times 10}{0.1 \times 9} = \frac{2}{1}$$

$$M_{NaOH} = \frac{0.1 \times 9 \times 2}{10 \times 1} = 0.18\ M$$

الفصل الثاني : معايرات الأحماض والقواعد (معايرات التعادل)

Acid-Base Titrations (Neutralization Titrations)

١. مقدمة :

معايرات التعادل و التي تدعى أيضا معايرات الأحماض والقواعد هي تلك المعايرات التي تتضمن اتحاد أيونات الهيدروجين H^+ مع أيونات الهيدروكسيد OH^- لتكوين الماء.

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$
$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$

و المعادلة الأيونية المختصرة هي:

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$

يمكن الكشف عن نقطة النهاية في هذا النوع من المعايرات بطريقتين:

أ. استخدام دليل كيميائي (ميثيل برتقالي، مثلا) حسّاس للتغير في الرقم الهيدروجيني pH.

ب. عن طريق قياس التغير في الرقم الهيدروجيني باستخدام جهاز مقياس الرقم الهيدروجيني pH-meter.

٢. تعريف الأحماض و القواعد:

٢ ـ ١ تعريف أريهينوس Arrhenius definition:

- عُرّف الحمض من قبل أريهينوس Arrhenius بأنه المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدرونيوم Hydronium ion, H_3O^+.

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

ـ عُرّفت القاعدة من قبل أريهينوس Arrhenius بأنها المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدروكسيد OH^-.

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

٢ ـ ٢ تعريف برونشتد و لوري Brønsted-Lowry definition:

كما رأى كل من برونشتد و لوري Brønsted and Lowry كل على انفراد تعريف الحمض و القاعدة كالآتي:

- الحمض هي مادة لديها القدرة على منح بروتونات +H.

$$HA \rightleftharpoons H^{+} + A^{-}$$

حمض　　　بروتون　　　قاعدة مقابلة

- القاعدة هي المادة التي تستقبل البروتونات.

$$B + H^{+} \rightleftharpoons BH^{+}$$

قاعدة　　　بروتون　　　حمض مقابل

ويصبح التفاعل الكلي لقاعدة وحمض كالآتي:

$$HA + B \rightleftharpoons BH^{+} + A^{-}$$

حمض　　　قاعدة　　　حمض　　　قاعدة

٢ ـ ٣ تعريف لويس Lewis definition:

أما التعريف الشامل فهو تعريف لويس Lewis الذي عَرّف الحمض و القاعدة كالآتي:

ـ الحمض هي أي مادة لديها الميل لكسب زوج أو أكثر من الإلكترونات Electron acceptor، و تسمى هذه المادة بحمض لويس Lewis acid.

ـ القاعدة هي أي مادة لديها القدرة على إعطاء زوج أو أكثر من الإلكترونات Electron donor و تسمى هذه المادة بقاعدة لويس Lewis base.

مثال:

$$H_3N: \quad + \quad BF_3 \rightarrow H_3N^{+} + BF_3$$

قاعدة   حمض

٣. معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية:

عند إجراء معايرة حمض مع قاعدة يمكن قياس التغير في الرقم الهيدروجيني pH في محلول المعايرة في فترات وذلك عند إضافة أحجام معينة من الكاشف. و المنحنى الناتج من هذين البعدين يمكن الاستفادة منه لإيجاد نقطة التعادل.

مثال نظري:

احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول حمض الهيدروكلوريك HCl حجمه 50 مل و تركيزه 0.1 مولار تمت معايرته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه ٠,١ مولار (في السحاحة). و المقادير المضافة من السحاحة هي: 0 ، 20 ، 40 ، 48 ، 50 ، 51 ، 55 ، 60 ، 90 ، 100 مل.

الحل:

أ ـ حجم NaOH = 0 مل.

تركيز HCl قبل بدء المعايرة = 0.1 مولار.

$$pH = -\log[H^{+}]$$
$$pH = -\log(0.1)$$
$$pH = -\log(10^{-1})$$
$$pH = -(-1) = 1$$

ب ـ عند إضافة 20 مل من NaOH.

ـ أولا نحسب عدد ملمولات حمض الهيدروكلوريك المتفاعلة Reacted HCl millimoles علما بأن نسبة التفاعل بين الحمض و القاعدة هي ١:١.

$$\text{Reacted HCl (millimoles)} = 20 \times 0.1 = 2 \text{ mmoles}$$

ـ ثانيا نحسب عدد ملمولات HCl قبل بدء المعايرة.

$$\text{no. of HCl mmoles} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmoles}$$

ـ لذا عدد ملمولات HCl المتبقية (أي غير المتفاعلة) unreacted HCl mmoles:

$$\text{no. of unreacted HCl mmoles)} = 5\text{-}2 = 3 \text{ mmoles}$$

ـ تركيز HCl بالمولارية يساوي:

$$\text{Molar HCl} = \frac{\text{no. of mmoles}}{\text{volume(ml)}}$$

$$\text{Molar HCl} = \frac{3}{70} = 0.04 \text{ M}$$

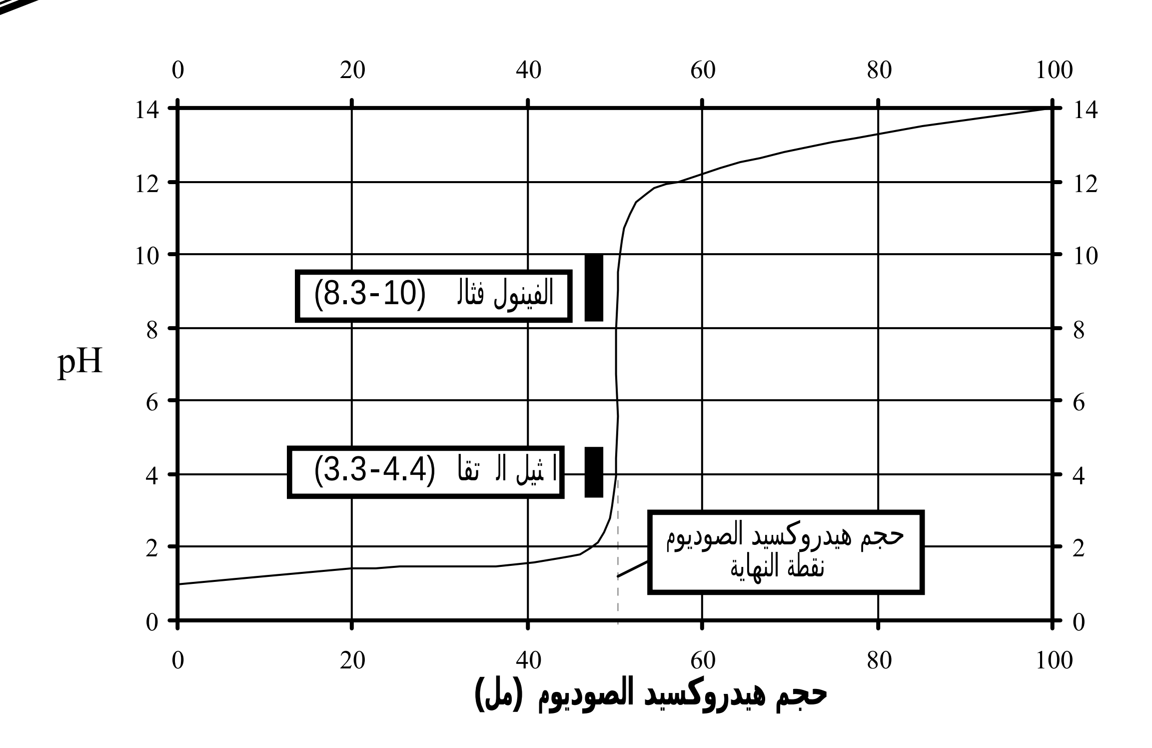
ـ أخيرا نحسب pH:

$$pH = -\log(0.043)$$

$$pH = -(-1.37) = 1.37$$

ملاحظة: بعد نقطة النهاية يصبح المحلول قاعدي و يحسب الرقم الهيدروجيني كالآتي: pH = 14 – pOH

و هكذا و بحسابات مماثلة يمكن الحصول على قيم الرقم الهيدروجيني pH لكل أحجام المحاليل المضافة من NaOH و الحصول على المنحنى التالي (الشكل ١):



الشكل ١: منحنى معايرة حمض قوي HCl مع قاعدة قوية NaOH

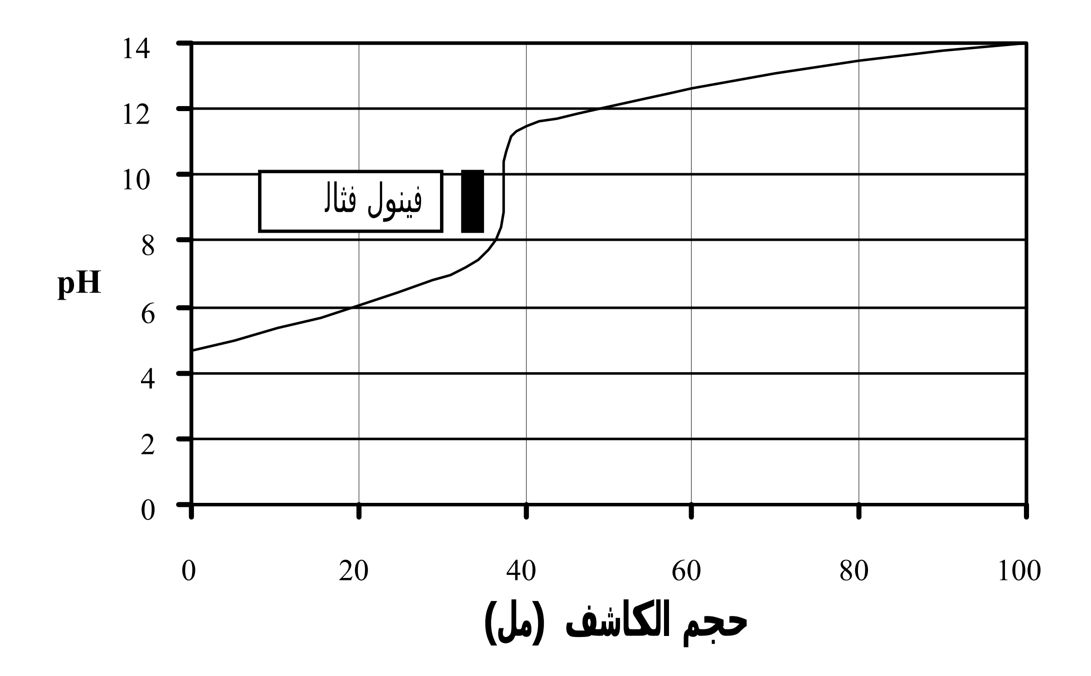
نلاحظ أن ارتفاع الرقم الهيدروجيني بطيء في بداية المعايرة ثم يرتفع فجأة بسرعة عند قرب نقطة التكافؤ Equivalence point أي النقطة التي يستهلك عندها كل حمض الهيدروكلوريك. في هذه المعايرة يمكن استعمال معظم أدلة الأحماض و القواعد للكشف عن نقطة النهاية لأن قيمة الرقم الهيدروجيني عند التعادل تتراوح ما بين 3.3 إلى 10.7. مثال للأدلة التي يمكن استخدامها: الفينولفثالين Phenolphthalein و المثيل البرتقالي Methyl Orange.

كما نلاحظ أنه عند نقطة التكافؤ يكون وسط المعايرة متعادل بسبب تواجد كلوريد الصوديوم وحده.

٤. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية:

مثال: معايرة حمض الخليك بواسطة كاشف هيدروكسيد الصوديوم (الشكل ٢).

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$



الشكل ٢ : منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية

تظهر نقطة التكافؤ عندما يتحول الحمض الضعيف (حمض الخليك) إلى ملح خلات الصوديوم CH_3COONa الذي يذوب في الماء كما يلي:

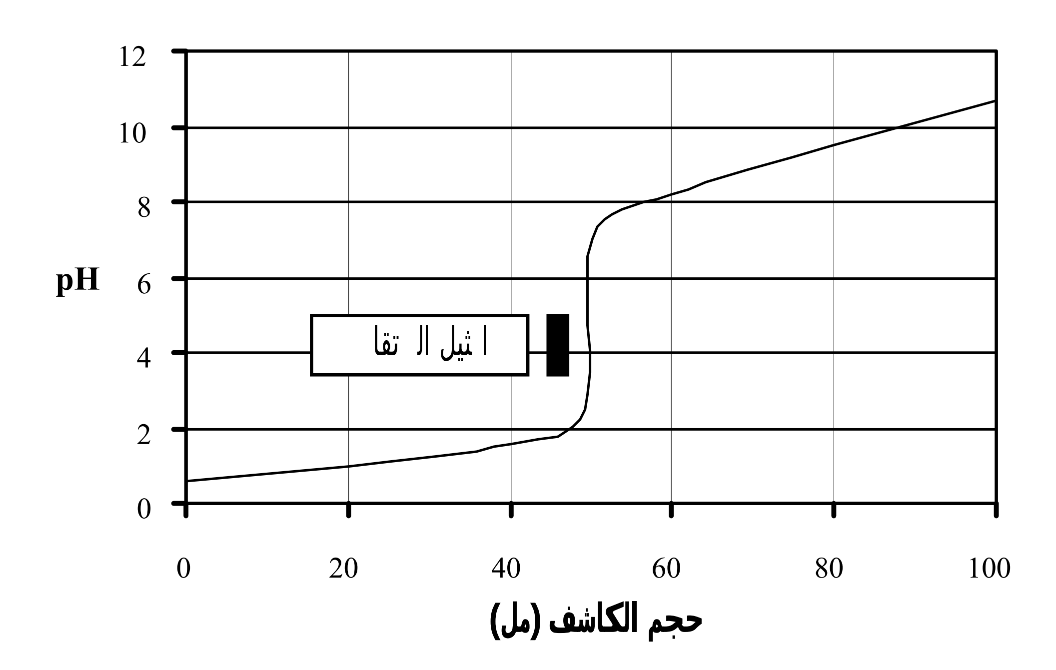
$$CH_3COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

و من هذه المعادلة نستنتج أن نقطة التكافؤ ستقع في الجزء القاعدي كما يظهر من المنحنى فإن التغير في الرقم الهيدروجيني يمتد من 7.7 إلى 10.7 (محلول قاعدي) و نلاحظ كذلك أن دليل الفينولفثالين هو الدليل المناسب بينما لا يصلح المثيل البرتقالي لأنه خارج عن مدى المنحنى.

٥. معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة:

مثال: معايرة هيدروكسيد الأمونيوم بواسطة حمض الهيدروكلوريك (الشكل ٣).

$$NH_4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$$



الشكل ٣: منحنى معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة

يظهر واضحا من المنحنى أن نقطة التكافؤ تقع في الجزء الحمضي و ذلك لتكون ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl الذي يتفكك في الماء كما يلي و ينتج عن ذلك ارتفاع في تركيز H^+ كما هو موضح في المعادلة الآتية:

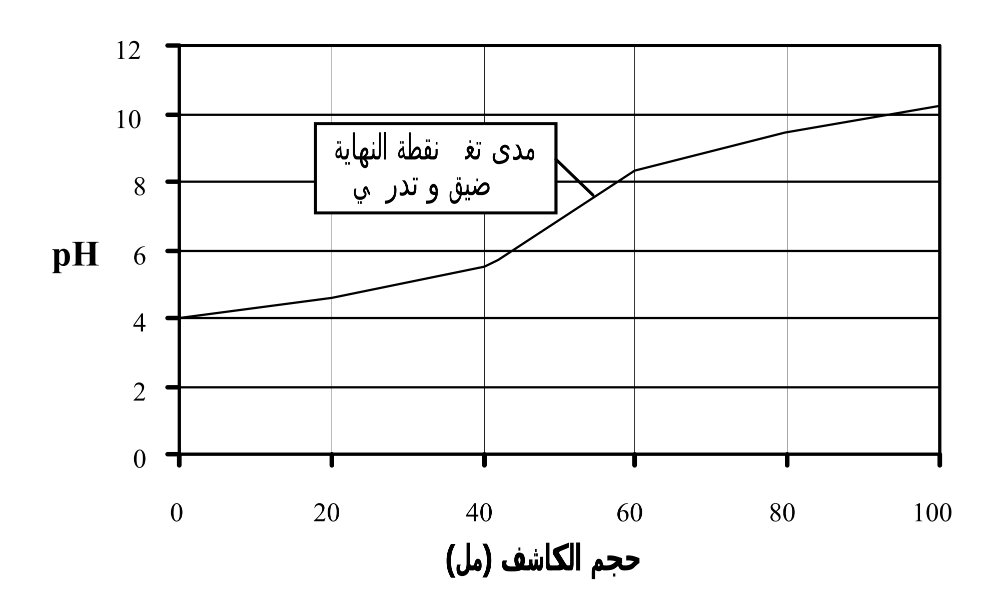
$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+ + Cl^-$$

في هذه الحالة نلاحظ أن دليل المثيل البرتقالي هو الدليل المناسب و لا يمكن استخدام دليل الفينولفثالين لأنه خارج مدى المنحنى.

٦. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة:

مثال: معايرة حمض الخليك CH_3COOH بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH (الشكل ٤).

$$CH_3COOH + NH_4OH \rightarrow CH_3COONH_4 + H_2O$$



الشكل ٤: منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة

هنا نلاحظ أن مدى التغير في الرقم الهيدروجيني ضيق حيث لا يمكن استخدام الأدلة البسيطة وعادة ما يستخدم خليط من الأدلة مثل الأزرق المتعادل Neutral blue مع أزرق الميثيلين Methylene blue.

٧. أدلة معايرات الأحماض والقواعد:

يمكن تعريف أدلة الأحماض والقواعد بأنها حوامض أو قواعد ضعيفة و أنها تغير ألوانها ضمن مدى محدد من الأرقام الهيدروجينية و ذلك عند إضافة حامض أو قاعدة.

لفهم كيفية عمل أدلة الأحماض و القواعد يجب مراجعة قانون الاتزان الكيميائي.

٧ ـ ١ قانون الاتزان الكيميائي Chemical equilibrium law:

قانون الاتزان الكيميائي: إن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب تناسبا طرديا مع حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة و عند الاتزان الكيميائي تكون سرعة التفاعل الأمامي و التفاعل العكسي متساويتين عند درجة حرارة ثابتة.

نفترض أن لدينا التفاعل العكسي التالي:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

حيث أن: A و B هي المواد المتفاعلة (للتفاعل الأمامي) و C و D هي النواتج (المواد المتفاعلة في التفاعل العكسي).

من قانون الاتزان الكيميائي يمكن كتابة الآتي:

$$v_1 = k_1 \times [A] \times [B]$$
$$v_2 = k_2 \times [C] \times [D]$$

حيث أن k_1 و k_2 هي ثوابت الاتزان للتفاعل الطردي و التفاعل العكسي على التوالي و الأقواس المربعة تعبر عن التركيز المولاري للمواد المتفاعلة.

حسب القانون عند الاتزان الكيميائي $v_1 = v_2$:

$$k_1 \times [A] \times [B] = k_2 \times [C] \times [D]$$

$$\frac{k1}{k2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

بما أن k_1 و k_2 ثابتان فنتحصل على ثابت جديد K و الذي يسمى بثابت الاتزان الكيميائي Chemical equilibrium constant.

و إذا كان التفاعل العكسي على الشكل العام التالي:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

حيث أن a ، b ، c و d تعبر عن عدد المولات المتفاعلة.

و عليه يمكن التعبير على الاتزان الكيميائي في هذا المثال كالآتي:

$$K = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

ملاحظة: يمكن التأثير على الاتزان الكيميائي بواسطة عوامل خارجية و التي تؤثر على الاتزان بتغيّر في اتجاه التفاعل حتى يُسترجع الاتزان من جديد. حسب مبدأ لي شاتليه Le Chatelier العوامل التي تؤثر على الاتزان الكيميائي هي: الحرارة ، الضغط و التركيز.

٢ـ٧ تفسير عمل أدلة التعادل:

تتأين هذه الأدلة بمقدار معين في الماء، مثال دليل حمضي:

$$H_{In} \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

لون أ (جزيء الدليل)   لون ب (آنيون الدليل)

وكأي حامض ضعيف يمكن كتابة ثابت الاتزان كالآتي:

$$K_{In} = \frac{[H^+]\times[In^-]}{[H_{In}]}$$

هذا الاتزان يتأثر بأقل الكميات من أيونات H^+ و OH^-.

مثال:

- عند إضافة كميات قليلة من الحمض H^+ يرتفع تركيز H^+. لذا يندفع التفاعل نحو اليسار فيقل تركيز In^- وكذلك اللون الخاص به وعليه يكون اللون السائد هو اللون (أ).

$$H_{In} \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

لون (أ) H^+ المضاف   لون (ب)

- عند إضافة OH^- يتفاعل هذا الأخير مع H^+ لذا يندفع التفاعل نحو اليمين فيقل تركيز H_{In} وكذلك اللون الخاص به وعليه يكون اللون السائد هو اللون (ب).

$$H_{In} \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

لون (أ) OH^- مضاف   لون (ب)

مثال: وضح كيف يصبح لون محلول ما عندما يضاف إليه دليل الميثيل البرتقالي في وسط قاعدي و في وسط حامضي ، علما بأن دليل الميثيل البرتقالي قاعدة ضعيفة.

الحل:

المثيل البرتقالي دليل قاعدي يتفكك كما يلي:

$$OH_{In} \rightleftharpoons OH^{-} + In^{+}$$

لون أصفر برتقالي   لون أحمر

ـ عند إضافة المثيل البرتقالي إلى وسط حامضي: يتفاعل H^+ مع OH^- ليعطي الماء و يندفع التفاعل إلى اليمين فيقل تركيز الدليل غير المتفكك OH_{In} و لذا يقل لونه ، و يزداد تركيز In^+ وبالتالي يزداد لونه و لهذا يصبح لون المحلول أحمر.

ـ عند إضافة المثيل البرتقالي إلى وسط قاعدي: يرتفع تركيز أيونات OH^- التي تتحد مع In^+ ويندفع التفاعل إلى اليسار و يزداد تركيز الدليل غير المتفكك OH_{In} و كذلك لونه و لهذا يصبح لون المحلول أصفر برتقالياً.

٧ ـ ٣ ـ أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل:

يوضح الجدول ١ أمثلة لأهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل.

الجدول (١): أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل

الدليل	مدى الدليل	اللون في وسط حمض	اللون في وسط قاعدي
الميثيل الأصفر Methyl yellow	2.9 – 4.0	أحمر	أصفر
الميثيل البرتقالي Methyl orange	3.1 – 4.4	أحمر	أصفر برتقالي
الفينول الأحمر Phenol red	6.8 – 8.4	أصفر	أحمر
الفينولفتالين Phenolphthalein	8.3 – 10.0	عديم اللون	أحمر وردي
كريسول أحمر Cresol red	7.2 – 8.8	أصفر	أحمر

الفصل الثالث: معايرات الترسيب
Precipitation Titrations

١. مقدمة:

في هذا النوع من المعايرات يكون أحد نواتج التفاعل شحيح الذوبان في الماء مكونا راسبا و يرمز لهذا الناتج عادة بسهم متجه إلى الأسفل ↓. يمثل A في المثال العام التالي الكاشف ، B المادة المراد تقديرها و C الراسب.

$$A + B \rightarrow C\downarrow + D$$
راسب

فمثلا عند معايرة محلول الكلوريد بمحلول قياسي من نترات الفضة Silver nitrate, $AgNO_3$ يتكون راسب من كلوريد الفضة Silver chloride, AgCl:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

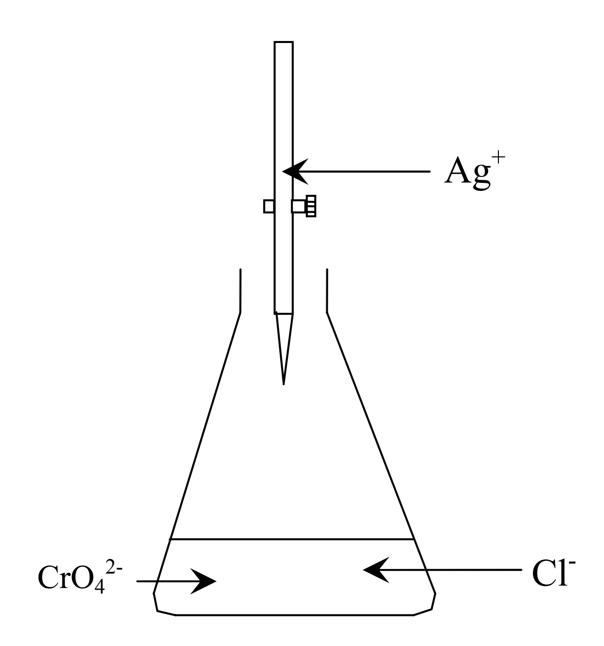
طالما أن كلوريد الفضة يترسب فإنه يخرج من التفاعل لذلك يسرع اتجاه التفاعل لليمين إلى أن يتم ترسيب الفضة في شكل كلوريد.

٢. المعايرات التي تتضمن الفضة:

يوجد ثلاث طرق للمعايرة يستعمل فيها أيونات الفضة. هذه الطرق هي: طريقة موهر Mohr's method ، طريقة فولهارد Volhard's method و طريقة فاجان Fajan's method.

٢ ـ ١ طريقة موهر Mohr's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل أيون الكرومات Chromate ion, CrO_4^{2-} و الذي يتفاعل مع الفضة (المضاف من السحاحة) عند نقطة التكافؤ و يكوّن راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من الفضة. و تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات الكلوريد و البروميد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة (الشكل ١).



الشكل ١: طريقة موهر Mohr's method.

ـ قبل نقطة التكافؤ، فإن أي إضافة من نترات الفضة (في السحاحة) على محلول الكلوريد مثلا (في الدورق) يؤدي إلى ترسيب كلوريد الفضة ذات اللون الأبيض. و يترسب كلوريد الفضة أولا بسبب أن حاصل إذابته أقل من حاصل إذابة كرومات الفضة.

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow \qquad (1)$$

ـ عند نقطة التكافؤ، أي بعد ترسيب كل أيونات الكلوريد من المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيونات الفضة سوف ترسب أيونات الكرومات (الدليل) على هيئة كرومات الفضة (راسب أحمر) و التي تدل على نقطة النهاية علما بأن المعادلة رقم (1) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (2) تمثل تفاعل الدليل.

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow \qquad (2)$$

ملاحظات هامة عن طريقة موهر:

يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني $pH = 7-8$ و ذلك للأسباب التالية:

أ. إذا كان المحلول حمضيا يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى و هي البيكرومات مما يؤدي إلى نقصان في كمية الدليل.

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

ب. إذا كان المحلول قاعديا نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة و هذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعاير و يعطي نتائج سلبية. و يمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.

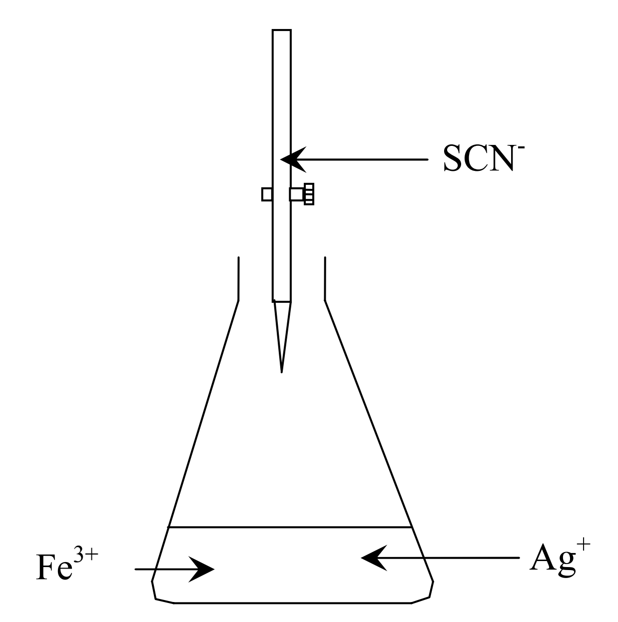
$$Ag^+ + OH^- \rightarrow AgOH$$

٢ ـ ٢ طريقة فولهارد Volhard's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل الحديد الثلاثي Fe^{3+} للكشف عن نقطة النهاية و الذي يتفاعل مع أيونات الثيوسيانات Thiocyanate ion, SCN^- (المضاف من السحاحة) و عند نهاية المعايرة يتكون راسب أحمر قاتم مع أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات. تجرى معايرات فولهارد في وسط حامضي لمنع ترسب الحديد على شكل هيدروكسيد.

٢ ـ ٢ ـ ١ الطريقة المباشرة:

في هذه الطريقة يستخدم أيون الثيوسيانات القياسي لتقدير الفضة (الشكل ٢).



الشكل ٢ : طريقة فولهارد المباشرة لتقدير الفضة بواسطة محلول قياسي من الثيوسيانات.

أ. قبل نقطة التكافؤ ، فإن أي إضافة من أيون الثيوسيانات (في السحاحة) يتفاعل مع أيونات الفضة Ag^+ و يتكون راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة.

$$SCN^- + Ag^+ \rightarrow AgSCN\downarrow \qquad (3)$$

راسب أبيض

ب. عند نقطة التكافؤ، أي بعد ترسيب كل أيونات Ag^+ في المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيونات Fe^{3+} (الدليل) حسب التفاعل التالي:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+}\downarrow \qquad (4)$$

أصفر أو بني قاتم　　　　أحمر قاتم

علما بأن المعادلة رقم (3) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (٤) تمثل تفاعل الدليل.

٢ ـ ٢ ـ ٢ الطريقة الغير مباشرة:

تستخدم هذه الطريقة لتقدير الهاليدات Halides مثل الكلوريد Cl^- ,Chloride، البروميد Br^- ,Bromide و كذلك الثيوسيانات SCN^- ,Thiocyanate . في هذه الطريقة تضاف كمية معلومة من نترات الفضة القياسي لمحلول العينة المراد تحليلها (Cl^- مثلا). و يكون حجم نترات الفضة المضاف أكبر مما نحتاجه لترسيب المادة المراد تقديرها (أي كمية زائدة).

Ag^+ (نترات الفضة قياسي بكمية زائدة) + Cl^- → $AgCl\,(s) + Ag^+$ (كمية زائدة)

و هذا التفاعل يمثل التفاعل الأول في المعايرة..

الكمية الزائدة من التفاعل أعلاه تعاير بمعايرة خلفية Back titration من أيون الثيوسيانات القياسي.

ـ تفاعل المعايرة الخلفية:

$SCN^- + Ag^+$ (كمية زائدة) → $AgSCN\,(s)$

عند نقطة التكافؤ فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيون الحديد الثلاثي (الدليل) حسب التفاعل التالي:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+}$$

أصفر أو بني قاتم   أحمر قاتم

ـ ملاحظة: يجب ترشيح و إبعاد راسب كلوريد الفضة من تفاعل المعايرة الأولى قبل إجراء المعايرة الخلفية

و يمكن معرفة حسابات المعايرة الخلفية من المثال التالي:

مثال ١: تم تحليل عينة لتقدير الكلوريد بطريقة فولهارد ، حيث أضيف ٤٠ مل من نترات الفضة (كمية زائدة) بتركيز 0.1234 مولار إلى محلول العينة ثم تمت معايرة نترات الفضة الفائضة باستخدام الثيوسيانات (معايرة خلفية) و كان حجم الثيوسيانات عند نقطة التكافؤ 12.2 مل علما بأن مولارية Molarity الثيوسيانات تساوي 0.0930 مولار. احسب عدد ملمولات Millimoles الكلوريد في العينة ثم احسب النسبة المئوية إذا كان وزن العينة 300 ملجم.

الحل:

يجب أولا وضع قانون عام لهذا النوع من المعايرات الخلفية بالخطوات التالية:

(أ) $aA + bB \rightarrow$ نواتج $+ dA$

aA (الكاشف)، bB (المادة المراد تحليلها)، dA (كمية فائضة)

(ب) $cC + dA \rightarrow$ نواتج

cC (الكاشف)، dA (كمية فائضة من A)

يحسب عدد ملمولات المادة A الذي تم تفاعلها مع المادة B يمكن حسابه كالآتي:

$$\text{Number millimoles A} = (\text{volume A} \times \text{Molar A}) - (\text{volume C} \times \text{molar C})$$

$$\text{Number millimoles B} = \text{number millimoles A} \times \frac{b}{a}$$

$$\%B = \frac{\text{Number millimoles A} \times \frac{b}{a} \times \text{atomic weight A} \times 100}{\text{Sample weight}}$$

في المثال أعلاه: A: نترات الفضة ، B: الكلوريد ، C: الثيوسيانات.

يحسب عدد ملمولات نترات الفضة المتفاعل مع الكلوريد كالتالي:

$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = (40 \times 0.1234) - (12.2 \times 0.093)$$
$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = 4.94 - 1.13$$
$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = 3.81 \text{ millimoles}$$

عدد ملمولات الكلوريد:

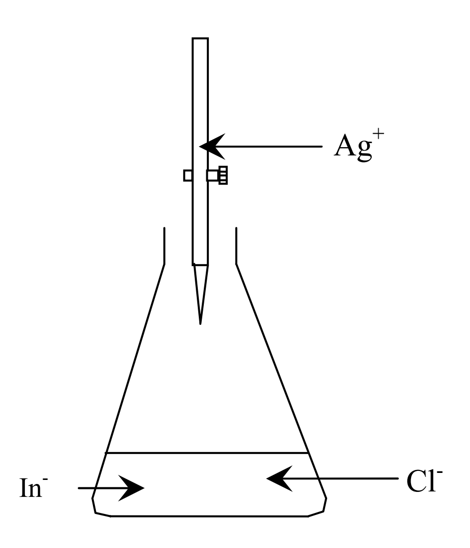
$$\text{Number millimoles Cl}^- = 3.81 \times \frac{1}{1}$$
$$\text{Number millimoles Cl}^- = 3.81 \text{ millimoles}$$

النسبة المئوية للكلوريد:

$$\%\ \text{Cl}^- = \frac{3.81 \times 35.4 \times 100}{300}$$
$$\%\ \text{Cl}^- = 44.96\%$$

٢ ـ ٣ طريقة فاجان Fajan's method:

الدليل المستخدم هنا (دليل الفلوريسين) Fluorescein indicator من الأدلة التي تمتز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ و لا يحدث له تفاعل مع المحلول المعاير كما في حالة أدلة طريقة موهر و فولهارد (الشكل ٣).



الشكل ٣: طريقة فاجان لتقدير الكلوريد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة

ـ يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلا في دورق المعايرة الذي يحتوي أيضا على آنيون الدليل In^-.

ـ قبل نقطة التكافؤ: يوجد الكلوريد بكثرة في دورق المعايرة لذا تكون Cl^- هي الطبقة االأولية الممتزة Adsorbed على سطح راسب كلوريد الفضة و التي تتنافر مع آنيون الدليل ، و عليه تكون الطبقة الثانوية الممتزة هي أيونات موجبة كالصوديوم (الشكل ٤).

الطبقة الثانوية	Na^+ Na^+ Na^+ Na^+ Na^+ Na^+
الطبقة الأولية	Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^-
الراسب	Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+

الشكل ٤ : ترتيب الطبقات قبل نقطة التكافؤ

ـ بعد نقطة التكافؤ مباشرة و عند تفاعل كل الكلوريد و ترسيبه على شكل AgCl فإن أول قطرة زائدة مضافة من Ag^+ من السحاحة تكون في حالة زائدة و يصبح سطح الراسب مشحونا بشحنة موجبة ، لذا تكون أيونات الدليل In^- هي الطبقة الثانوية الممتزة (الشكل ٥).

الطبقة الثانوية	In^- In^- In^- In^- In^- In^- In^- In^- In^- In^- In^- In^- In^-
الطبقة الأولية	Ag^+ Ag^+ Ag^+ Ag^+ Ag^+ Ag^+ Ag^+ Ag^+ Ag^+ Ag^+
الراسب	Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+

الشكل ٥ : امتزاز الدليل على سطح الراسب بعد نقطة التكافؤ

و بما أن لون الدليل الممتز يختلف عن لون الدليل غير الممتز ، نجد أن الفرق بين اللونين يمثل نقطة التكافؤ.

الفصل الرابع: معايرات الأكسدة والاختزال

Reduction-Oxidation Titrations

١. مقدمة:

في معايرات الأكسدة و الاختزال يتم معايرة عامل مؤكسد بعامل مختزل أو العكس و في هذا النوع من التفاعلات تحدث انتقالات إلكترونية بين هذه المواد المتفاعلة و يؤدي هذا إلى تغير في عدد الأكسدة لبعض العناصر الداخلة في الصيغة الكيميائية للعامل المؤكسد و العامل المختزل. يتم إنجاز هذا النوع من المعايرات مستخدما الأدلة المرئية أو جهاز قياس الجهد بغرض معرفة نقطة النهاية. لمعايرات الأكسدة و الاختزال تطبيقات مفيدة و متعددة.

في هذا الفصل سيُعطى للطالب ، أولا ، مراجعة للمفاهيم التالية: (أ) تعريف الأكسدة و الاختزال، (ب) العامل المؤكسد و العامل المختزل، (ج) عدد الأكسدة، (د) طريقة وزن المعادلات النصفية و (هـ) كيفية كتابة المعادلات الكاملة لتفاعلي الأكسدة و الاختزال. ثانيا ستناقش المواضيع التالية: (أ) العوامل المؤكسدة و المختزلة و تطبيقاتها ، (ب) أنواع الأدلة المستخدمة في معايرات الأكسدة و الاختزال.

٢. تعريف الأكسدة و الاختزال Oxidation and reduction:

٢ ـ ١ الأكسدة Oxidation:

الأكسدة هي عملية فقدان العنصر إلكتروناً واحداً أو أكثر، أي أن الأكسدة هي الزيادة في عدد الأكسدة.

مثال:

$$Zn^{o} \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$

٢ ـ ٢ الاختزال Reduction:

الاختزال هي عملية اكتساب العنصر إلكتروناً واحداً أو أكثر، أي أن الاختزال هو نقصان في عدد الأكسدة.

مثال:

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{o}$$

٣. العامل المؤكسد و العامل المختزل Oxidizing and reducing agents:

٣ - ١ العامل المؤكسد Oxidizing agent:

العامل المؤكسد هو المادة التي لها ميل لاكتساب الإلكترونات أي أنها تؤكسد المواد المتفاعلة معها و يحدث له اختزال في نفس الوقت و سوف نستعرض بعض الأمثلة الشائعة في المعايرات في الفقرات القادمة.

$$A_{ox} + ne^{-} \rightarrow A_{red}$$

٣ - ٢ العامل المختزل Reducing agent:

العامل المختزل هو المادة التي لها ميل لفقد إلكترونات أي أنها تختزل المواد المتفاعلة معها و يحدث له أكسدة.

$$B_{red} \rightarrow B_{ox} + ne^{-}$$

٤. عدد الأكسدة Oxidation number:

عدد الأكسدة يساوي الشحنة الموجودة على الأيون و من السهل تحديد عدد الأكسدة في الأيونات أحادية الذرة مثل Fe^{2+} و S^{2-} غير أن تحديد عدد الأكسدة ليس بهذه السهولة بالنسبة للأيونات متعددة الذرات. لتحديد عدد الأكسدة نتبع القواعد التالية:

أ. عدد الأكسدة للعناصر النقية على أي حال كانت هو دائما يساوي صفراً مثال ذلك Ar, Cl_2 , P_4 و S_8.

ب. عدد الأكسدة لعنصر الأوكسيجين في جميع مركباتة يساوي (-2) ماعدا في فوق الأكاسيد (Peroxides) فهو (-1).

أمثلة لـ (-2): H_2O, Fe_2O_3

أمثلة لـ (-1): H_2O_2, Na_2O_2

ج. عدد الأكسدة للهيدروجين في جميع مركباته يساوي (+1) ماعدا في مركباته مع الفلزات فهو (-1).

أمثلة لـ (+1): H_2S, NH_3

أمثلة لـ (-1): BaH_2, LiH

د. يتم حساب عدد الأكسدة لجميع العناصر الأخرى بحيث يكون مجموع أعداد الأكسدة للذرات المكونة للمركب أو الأيون مساويا لشحنة المركب أو الأيون.

مثال ١: احسب عدد الأكسدة لـ Cl في أيون البيروكلورات Perchlorate ClO_4^-.

الحل:

نفترض x = عدد الأكسدة لـ Cl.

$$(4*-2) + x = -1$$
$$(-8) + x = -1$$
$$x = +7$$

مثال ٢: احسب عدد الأكسدة لـ Cr في أيون البيكرومات Dichromate $Cr_2O_7^{2-}$.

الحل:

نفترض x = عدد الأكسدة لـ Cr.

$$(2x) + (7*-2) = -2$$
$$2x - 14 = -2$$
$$2x = -2 + 14$$
$$2x = +12$$
$$x = +6$$

٥. المعادلات النصفية Half-equations:

٥ ـ ١ أمثلة لمعادلات نصفية:

$$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$$
$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

$$Cl_2 \rightarrow Cl^-$$
$$Cl_2 \rightarrow 2Cl^-$$
$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$

٥ ـ ٢ في وسط حمضي:

- أيون البرمنجنات Permanganate ion (MnO_4^-):

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$
$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

- أيون البيكرومات $(Cr_2O_7^{2-})$ Dichromate ion:

$$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$$
$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

٥ ـ ٣ استخدام المعادلات النصفية للحصول على معادلة كاملة:

مثال ١: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:

$$I_2 \rightarrow I^-$$
$$S_2O_3^{-2} \rightarrow S_4O_6^{2-}$$
$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- \qquad (i)$$
$$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{-2} + 2e^- \qquad (ii)$$

بجمع (i) و (ii) نتحصل على:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{-2} + 2I^-$$

مثال ٢: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

الحل:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (i)$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad (ii)$$

بضرب (ii) في ٥ نتحصل على الآتي:

$$5Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e^- \qquad (iii)$$

و بجمع (i) و (iii) نتحصل على الآتي:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

مثال ٣: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$
$$C_2O_4^{2-} \rightarrow CO_2$$

الحل:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (i)$$
$$C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^- \qquad (ii)$$

بضرب (i) في ٢ و بضرب (ii) في ٥ نتحصل على الآتي:

$$2MnO^-_4 + 16H^+ + 10e^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O \qquad (iii)$$
$$5C_2O_4^{2-} \rightarrow 10CO_2 + 10e^- \qquad (iv)$$

بجمع (iii) و (iv) نتحصل على:

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

مثال ٤ : اكتب التفاعل الكامل فيما يلي:

$$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

الحل:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (i)$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad (ii)$$

بضرب (ii) في ٦ نتحصل على:

$$6Fe^{2+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 6e^- \qquad (iii)$$

بجمع(i) و (iii) نتحصل على:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

٦. منحيات معايرات الأكسدة والاختزال:

نأخذ مثلا معايرة 100 مل من Fe^{2+} تركيزه ٠,١ مولار مع Ce^{4+} تركيزه ٠,١ مولار. أحجام السيريوم المضافة هي: ١٠، ٥٠، ٩٠، ٩٩، ٩٩,٩٩، ١٠٠,١، ١٠١، ١١٠، ١٩٠ (مل). لمناقشة ورسم هذا النوع من المنحنيات لابد من الرجوع لمعادلة نيرنست Nernst equation.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$
$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

E = الجهد في التركيز المعين، E^0 = الجهد القياسي، R = ثابت الغاز $JK^{-1}mol^{-1}$ 8.314، [Ox] = تركيز الجزء المؤكسد، [Red] = تركيز الجزء المختزل، F = ثابت فاراداي 96485 C (coulombs)، T = درجة الحرارة المطلقة (298)، ln = اللوغاريتم الطبيعي = $log_{2.303}$، n = عدد الإلكترونات.

في هذا المثال:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \; [E^0 = 0.75V]$$
$$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+} \; [E^0 = 1.45V]$$

في هذا المثال لدينا نظامين:

١. النظام $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}$$

٣. النظام $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$

$$E_1 = E_2^0 + \frac{0.0591}{1}\log\frac{\left[Ce^{4+}\right]}{\left[Ce^{3+}\right]}$$

حجم السيريوم الرباعي (مل)	لجهد E_1
10	$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$= 10/90, E_1 = 0.69
50	$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$= 50/50, E_1 = 0.75
90	$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$= 90/10, E_1 = 0.81
99	$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$= 99/1, E_1 = 0.87
99.99	$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$= 99.99/0.1, E_1 = 0.93

عند نقطة النهاية:

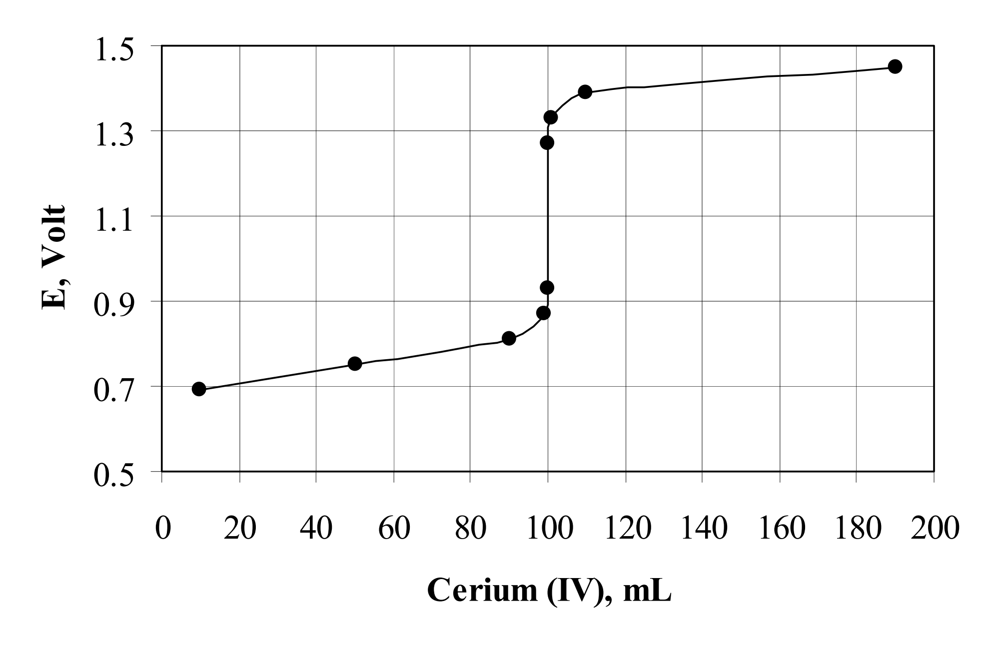
$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$ و $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$

$$\frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0.75 + 1.45}{2} = 1.10\ V$$

- عند إضافة Ce^{4+} من السحاحة بعد نقطة النهاية يرتفع $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$.

حجم السيريوم الرباعي (مل)	الجهد E_2
100.1	$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ = 0.1/100, E_2 = 1.27
101	$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ = 1/100, E_2 = 1.33
110	$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ = 10/100, E_2 = 1.39
190	$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ = 90/100, E_2 = 1.45

من نتائج الحسابات السابقة يمكن الحصول على رسم المنحنى التالي (الشكل ١):



الشكل ١: العلاقة بين حجم Ce^{4+} المضاف و جهد المعايرة

٧. العوامل المؤكسدة و طبيعتها:

٧-١ برمنجنات البوتاسيوم Potassium permanganate:

برمنجنات البوتاسيوم هو عامل مؤكسد قوي و هو من أكثر العوامل المؤكسدة و المستخدمة في المختبرات لكنه في نفس الوقت لا يعتبر مادة قياسية أولية، و ذلك لأنها تحتوي على 2 % من ثاني أكسيد المنجنيز كشوائب كما أنه يتحلل تدريجيا عند التخزين. لذا يجب تعييره Standardization بواسطة حمض الأوكساليك أو الحديد الثنائي Fe^{2+}. و يتم اختزال البرمنجنات إلى مكونات مختلفة حسب وسط التفاعل.

أ. في وسط حمضي:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

ب. في وسط متعادل يميل قليلا للقاعدية:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

ج. في وسط قاعدي قوي:

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$$

طريقة تحضير محلول برمنجنات البوتاسيوم:

١. توزن الكمية المطلوبة في ساعة زجاجة و يتم نقلها إلى كأس سعة 1500 مل.
٢. يضاف حوالي لتر من الماء ثم يتم التسخين حتى الغليان لفترة نصف ساعة.
٣. يبرّد المحلول ثم يرشّح خلال صوف زجاجي أو بوتقة زجاجية ملبدة لإزالة الشوائب (لا يتم ترشيحه خلال ورق الترشيح لأنه يقوم باختزال البرمنجنات).
٤. يجمع الرشيح في وعاء تم غسله مسبقا بمخلوط حمض الكروم.
٥. يحفظ محلول البرمنجنات في مكان بعيد عن ضوء الشمس و الأفضل استخدام زجاجة بنية اللون.
٦. يتم تعيير محلول البرمنجنات للتأكد من مولاريته الحقيقية (مادة قياسية ثانوية) باستخدام حمض الأوكساليك أو الحديد الثنائي.

٢.٧ السيريوم الرباعي Cerium (IV):

السيريوم الرباعي عامل مؤكسد قوي في وسط حمض الكبريتيك و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

يمتاز عن البرمنجنات في أنه لا يؤكسد أيون الكلوريد و أن ناتج تفاعله كما في المعادلة أعلاه فقط بصرف النظر عن الرقم الهيدروجيني للمحلول. تطبيقات البرمنجنات و السيريوم متشابهة و بالذات في الوسط الحمضي ، حيث يستخدمان في معايرة Sn , H_2O_2 , Fe , V , Mo, W , Ti , U و حمض الأكساليك.

٣.٧ بيكرومات البوتاسيوم Potassium dichromate:

قوة أكسدة بيكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ أقل من البرمنجنات و لكنها تعتبر مادة قياسية أولية و تستخدم في وسط حمضي (حمض كبريتيك مخفف أو حمض كلوريد الهيدروجين). و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

من تطبيقاته الهامة تقدير الحديد في وسط حمض الهيدروكلوريك.

٧ ـ ٤ برومات البوتاسيوم Potassium bromate:

تعتبر برومات البوتاسيوم $KBrO_3$ مادة قياسية أولية و لكنها غالبا ما تستخدم في المعايرات الغير مباشرة و يعتبر مصدراً مهما للبروم Br_2 حسب التفاعل التالي:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + H_2O$$

من التطبيقات الهامة لهذه المادة تحليل المواد العضوية التي تتفاعل مع البروم Br_2 ، حيث تضاف كمية زائدة من محلول قياسي من برومات البوتاسيوم لمحلول المادة المراد تحليلها و يضاف أيضا كمية زائدة من بروميد البوتاسيوم KBr ، و بعد تحويل الوسط إلى حمض يُترك المحلول لفترة زمنية حتى تمام تفاعل البروم مع المادة العضوية المراد تحليلها. لتقدير البروم الزائد بعد التفاعل يضاف إلى وسط التفاعل كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI و يحدث التفاعل التالي:

$$2I^- + Br_2 \rightarrow I_2 + 2Br^-$$

اليود الناتج يتم تقديره بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ حيث يكون تركيز اليود معادلا لتركيز البروم و الذي بدوره يعادل تركيز الحمض العضوي المراد تحليله.

٧ ـ ٥ اليود Iodine:

يعتبر اليود مادة أولية و يمكن تنقيته عند الضرورة بواسطة التسامي و لأن اليود شحيح الذوبان فيضاف إليه يوديد البوتاسيوم Potassium iodide, KI مما يساعد على ذوبانه مكونا أيون اليود الثلاثي I_3^- و يمكن استخدام اليود في المعايرات بطريقتين و هما : الطرق المباشرة و الغير مباشرة.

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

أ ـ الطرق المباشرة Direct methods (Iodimetric methods):

لكونه عاملا مؤكسدا ضعيفا فإن تطبيقاته محدودة و من هذه التطبيقات تقدير As(III) ، Sb(III) ، Sn(II) ، H_2S ، SO_3^{2-} و أيضا تقدير الماء في المواد العضوية بواسطة طريقة كارل ـ فيشر ويتم تطبيقاته المباشرة في وسط متعادل أو حمضي.

ب ـ الطرق الغير مباشرة Indirect methods (Iodometric methods):

في هذه الحالة يضاف زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم KI إلى المادة المراد تحليلها في وسط حمضي ، ثم يعاير اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم حسب التفاعل التالي:

$$A_{ox} + I^- \rightarrow A_{red} + I_2$$

علما بأن A يمثل المادة المراد تحليلها.

ثم يعاير اليود المتحرر مع ثيوكبريتات الصوديوم كما في التفاعل التالي:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

و من تطبيقات هذه الطريقة تقدير تركيز $Cr_2O_7^{2-}$ ، Cl_2 ، Br_2 ، ClO^- ، Cu^{2+} و Cr^{3+}.

مثال على طرق اليود الغير مباشرة:

عينة وزنها 0.2 جم بها مادة الكروم Cr^{3+} تمت أكسدتها إلى البيكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ ، ثم أضيف إليها كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI ، اليود المتحرر (لتفاعل اليوديد I^- مع البيكرومات) تمت معايرته مع الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ القياسي تركيزه 0.1 مولار فإن كان حجم الثيوكبريتات عند نقطة التكافؤ يساوي 22.15 مل، احسب عدد مولات الكروم ثم احسب النسبة المئوية.

الحل:

قبل البدء بالحل لابد من كتابة المعادلات و وزنها لمعرفة عدد المولات المتفاعلة:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (i)$$
$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \qquad (ii)$$

بضرب المعادلة (ii) × 3 و جمعها نحصل على المعادلة التالية:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 \qquad (iii)$$

المعادلة رقم (iii) تمثل تفاعل البيكرومات مع يوديد البوتاسيوم KI قبل المعايرة. أما المعادلة التالية فتمثل تفاعل المعايرة:

$$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^- \qquad (iv)$$
$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- \qquad (v)$$

بجمع (iv) و (v) نحصل على:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^- \qquad (vi)$$

نسب التفاعل قبل المعايرة و بعدها يكون كما يلي:

$$2Cr^{3+} \equiv Cr_2O_7^{2-} \equiv 3I_2 \equiv 6S_2O_3^{2-}$$

و عليه يكون:

Cr^{3+} : $S_2O_3^{2-}$
2 : 6
1 : 3

لحساب عدد مولات الكروم نحسب أولا عدد مولات $S_2O_3^{2-}$.

$$\text{number of } S_2O_3^{2-} \text{ moles } = \frac{22.15}{1000} \times 0.1$$
$$\text{number of } S_2O_3^{2-} \text{ moles } = 2.215 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

ثانيا نحسب عدد مولات Cr^{3+}.

$$\text{number of } Cr^{3+} \text{ moles} = \frac{1}{3} \times \text{number of } S_2O_3^{2-} \text{ moles}$$
$$\text{number of } Cr^{3+} \text{ moles} = \frac{1}{3} \times 2.215 \times 10^{-3}$$
$$\text{number of } Cr^{3+} \text{ moles} = 7.38 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

نحسب الآن النسبة المئوية للكروم:

$$Cr^{3+}\ (\%) = \frac{\text{number of moles} \times \text{atomic weight} \times 100}{\text{sample weight (g)}}$$

$$Cr^{3+}\ (\%) = \frac{7.38 \times 10^{-4} \times 52.0 \times 100}{0.2}$$

$$Cr^{3+}\ (\%) = 19.19\%$$

٨. العوامل المختزلة و تطبيقاتها Reducing agents and their applications:

يجب ملاحظة أن معظم العوامل المختزلة تتفاعل مع الأكسجين الجوي و تتم أكسدتها ، أي أنها غير ثابتة. لذا لا تستخدم في التقدير المباشر للعوامل المؤكسدة بل تستخدم غالبا في طرق التقدير الغير مباشرة و من هذه العوامل:

٨ ـ ١ محاليل الحديد الثنائي Iron (II):

يتم تحضيره غالبا من كبريتات الحديد الثنائي الأمونية $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ و لأن Fe^{2+} يتأكسد بسهولة بالأكسجين في المحاليل المتعادلة لذا يتم تحضيره في وسط حمضي (0.5 مولار من حمض الكبريتيك) علما بأن هذا يكون ثابتا ربما ليوم واحد فقط.

من تطبيقاته الغير مباشرة، تقدير تركيز الكثير من المواد المؤكسدة مثل الكرومات، السيريوم، الألمنيوم و النترات، حيث تضاف كمية زائدة من Fe^{2+} القياسي للمادة المراد تقديرها ثم يتبعها معايرة ما زاد عن التفاعل مع كرومات البوتاسيوم مثلا و من ثم يتم معرفة تركيز المادة.

٨ ـ ٢ ثيوكبريتات البوتاسيوم Potassium thiosulfate:

لا يعتبر ثيوكبريتات البوتاسيوم $K_2S_2O_3$ من المواد القياسية الأولية بسبب (١) وجود ماء التبلور (٢) و لكونه يتحلل ببطء عند تخزينه. و تتم أكسدته إلى $S_4O_6^{2-}$ بفعل العوامل المؤكسدة:

$$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

يتم استخدامه في الطرق الغير مباشرة حيث يستخدم في معايرات المواد المؤكسدة التي تتحرر فيها اليود.

٩. أدلة معايرات الأكسدة و الاختزال Redox titration indicators:

من الواضح أنه في معايرات الأكسدة والاختزال يمكن تعيين نقطة النهاية للمعايرات عن طريق رسم العلاقة بين الجهد وحجم المحلول كما تم توضيحه من قبل. إلا أنه من الأسهل استخدام الأدلة الكيميائية، وهناك ثلاثة أنواع: الدليل الذاتي، الأدلة النوعية و أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية.

٩ـ١ الدليل الذاتي Self indicator:

برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ يمتاز بلونه البنفسجي الغامق و الذي يتحول بفعل العوامل المختزلة مثل Fe^{2+} إلى Mn^{2+} عديم اللون حسب التفاعل التالي:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

لذا عند استخدام برمنجنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد في معايرات الأكسدة و الاختزال لا نحتاج إلى دليل خارجي بل نستخدم الخاصية المذكورة أعلاه كدليل ذاتي.

فعند إضافة البرمنجنات (من السحاحة) إلى محلول المادة المختزلة مثل Fe^{2+} (في الدورق) في وسط حمضي فإن المحلول سيظل عديم اللون و ذلك لتحول MnO_4^- إلى Mn^{2+} حسب التفاعل أعلاه و لكن عند نقطة النهاية (اختفاء Fe^{2+} و تحويله إلى Fe^{3+}) فإن أول قطرة زائدة من MnO_4^- سوف يحوّل لون المحلول إلى لون MnO_4^- البنفسجي دالا على نهاية المعايرة.

٩ـ٢ الأدلة النوعية Specific indicators:

يعتبر النشا من أشهر الأمثلة لهذا النوع من الأدلة و الذي يعطي مركباً معقداً ذا لون أسود مزرق مع اليود. هذا اللون الناتج يعطي دلالة على نهاية التفاعل في المعايرات التي يتحرر أو يختفي فيها اليود عند نقطة التكافؤ.

و من الأمثلة الأخرى أيون الثيوسيانات SCN^-. فمثلا في معايرة الحديد الثلاثي Fe^{3+} (في الدورق) مع محلول التيتانيوم Ti^{3+} (في السحاحة) نشاهد اختفاء لون الدليل الأحمر القاتم المعقد للحديد الثلاثي مع الدليل $Fe(SCN)^{2-}$ عند نقطة النهاية و ذلك بسبب أن أول قطرة زائدة من Ti^{3+} بعد نقطة التكافؤ تتفاعل مع Fe^{3+} المرتبط بـ SCN^- لذا يتفكك معقد الدليل مع Fe^{3+} حسب التفاعل التالي:

$$Fe(SCN)^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SCN^-$$

لون أحمر قاتم   عديم اللون

يجب ملاحظة أن الأدلة النوعية و الدليل الذاتي يعتمدان في عمليهما (تغيير لون الدليل) على طبيعة المادة المعايرة و المراد تحليلها و لا يعتمدان على جهد محلول المعايرة عند نقطة النهاية.

٩ ـ ٣ أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقة True oxidation-reduction indicators:

هذه مواد يتغير لونها من خلال أكسدتها أو اختزالها ، أي أن لون هذه الأدلة يعتمد على جهد محلول المعايرة، علما بأن لون شكلها المؤكسد يختلف عن لون شكلها المختزل.

$$In_{ox} + ne^- \rightarrow In_{red}$$

لون (أ)   لون (ب)

من أهم أنواع هذه الأدلة ، دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II) و يسمى اختصارا بـ فروين و يعطى الرمز $(Phen)_3Fe^{2+}$.

هذا الدليل يتحول من شكله المؤكسد إلى شكله المختزل في جهد قدره 1.06 V و يتغير لونه من أزرق إلى أحمر.

$$(Phen)_3Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons (Phen)_3Fe^{2+} \quad (E^0 = 1.06\ V)$$

أزرق باهت   أحمر

و لغرض اختيار أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية لابد من توفّر شرطين و هما (١) معرفة جهد قطب الدليل القياسي و (٢) معرفة جهد تفاعل المعايرة E. فمثلا في معايرة الحديد الثنائي Fe^{2+} مع السيريوم الرباعي Ce^{4+} نجد أن جهد الخلية (المعايرة) عند نقطة التكافؤ يساوي 1.10 V ، و من الجدول التالي نجد أن الدليل المناسب لهذه المعايرة هو دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II) (فروين).

الجدول (١) : أمثلة لأدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية

اسم الدليل	لون الشكل المؤكسد	لون الشكل المختزل	E^0In
معقد ١٠,١ فنانثرولين الحديد II	أزرق	أحمر	+1.1V
حامض ثنائي فينيل أمين	أحمر بنفسجي	عديم اللون	+0.85V
المثيلين الأزرق	أزرق	عديم اللون	+0.28V

الفصل الخامس : المعايرات التي تتضمّن تكوين مركب معقّد

Complexometric Titrations

١. مقدمة :

معظم أيونات الفلزات قادرة على التفاعل مع مواد معينة تسمى بالعوامل المعقدة Complexing agents لتُكوّن مركبات مُعَقَّدة تناسقية و تتضمّن هذه التفاعلات إحلال واحد أو أكثر لجزيئات مذيب منسق مع الفلز بمجموعات أخرى تسمى المُعقِّدات Ligands (L).

$$M(H_2O)_n + L \rightarrow M(H_2O)_{n-1}L + H_2O$$

المُعقِّد L يكوّنُ إما جزيئا متعادلا أو أيوناً ويكون هنالك إحلالات متبادلة حتى يتكون المركب المُعقَّد ML_n.

يستفاد من المعايرات التي تتضمن تكوّن مركب معقد في تقدير عدد كبير من الفلزات و يتم ذلك بعد عملية انتقائية إما بواسطة التحكم في الرقم الهيدروجيني أو استخدام عامل حجب الذي يتفاعل مع الفلز المتداخل. و من أهم العوامل المعقِّدة المستخدمة في هذا النوع من المعايرات العامل المعقِّد إدتا و يصف هذا الفصل أنواع المعقدات ، تأثير الرقم الهيدروجيني على معايرات إدتا EDTA ، أنواع الأدلة و كذلك أنواع معايرات إدتا.

٢. أنواع المُعقِّدات :

عدد كبير من الفلزات تُكوّن مركبات معقدة في المحاليل مع مواد قابلة لمنح زوج واحد أو أكثر من الإلكترونات. يسمى الفلز المستقبل لأزواج الإلكترونات بحمض لويس Lewis acid ، و المادة المانحة لأزواج الإلكترونات بقاعدة لويس Lewis base و التي تسمى أيضا بالمعقِّدات Ligands.

٢ ـ ١ المُعقِّدات أحادية السن Unidentate ligands:

المُعقِّدات التي تحتوي على مجموعة واحدة فقط قادرة على منح زوج من الإلكترونات تسمى بالمعقدات أحادية السن مثال ذلك $H_2O:$ و $NH_3:$ و ترتبط بالأيون الفلزي بواسطة رابطة تناسقية واحدة فقط.

$$H_3N: + M \rightarrow H_3N: \rightarrow M$$

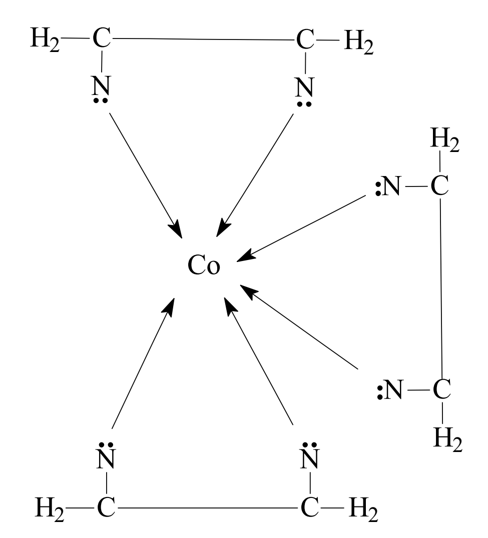
٢ ـ ٢ المعقّدات ثنائية السن Bidentate ligands:

المُعقِّدات التي تحتوي على مجموعتين مانحتين للإلكترونات تسمى بالمعقدات ثنائية السن. مثال ذلك إثيلين ثنائي أمين Ethylenediamine (الشكل ١) و الذي يرتبط بالأيون الفلزي بواسطة رابطتين تناسقيتين (الشكل ٢). تسمى عملية تكوين حلقة حول أيون الفلز بالكِلابية Chelation و تسمى العوامل القابلة على منح زوجين أو أكثر من الإلكترونات بالعوامل الكلابية Chelating agents.

H_2-C ——————— $C-H_2$

$\ddot{N}$ (تحت كل C)

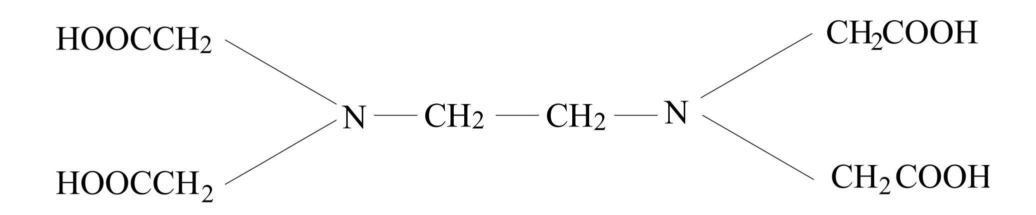
الشكل ١: التركيب الكيميائي لأثيلين ثنائي أمين Ethylenediamine.



الشكل ٢: طريقة ارتباط إثيلين ثنائي أمين بفلز الكوبالت بواسطة رابطة تناسقية

٢ ـ ٣ المعقدات متعددة السن Polydentate ligands:

هناك أمثلة لمعقدات ثلاثية ورباعية وخماسية السن ولكن أهم المعقدات هي سداسية السن ومثال ذلك إثيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخليك Ethylenediamine tetraacetic acid و يُختصر إلى إدتا EDTA (الشكل ٣).



الشكل ٣: التركيب الكيميائي للعامل المعقّد إدتا

يكوِّن إدتا ستة روابط تناسقية Coordination covalent bonds مع الأيون الفلزي عن طريق الأربع مجموعات الكربوكسيلية Carboxyl group, COOH وذرتي النيتروجين.

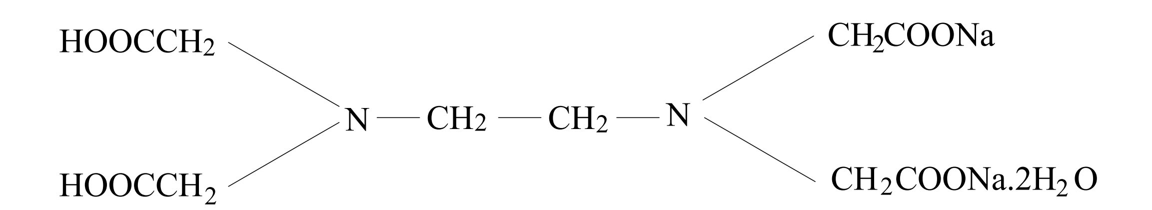
٤. المعايرات التي يستخدم فيها إدتا:

١. يعتبر EDTA حمضاً عضوياً ضعيفاً و هو من أهم عوامل التعقيد المستخدمة في المعايرات التي تتضمن تكوّن معقد وذلك لأنه يكوّن معقدات كِلابية مع عدد كبير من الفلزات باستثناء الفلزات القاعدية.

٢. بما أن EDTA سداسي الأسنان فإنه دائماً يتفاعل مع أيونات الفلزات بنسبة ١:١.

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MY^{2-} + 2H^+$$

٣. الحمض الحر H_4Y عديم الذوبان في الماء و لكن ملحه الصوديومي الثنائي Na_2H_2Y (الشكل ٤) يذوب في الماء و لذلك فهو الأكثر استعمالا في تحضير محاليل EDTA القياسية.



الشكل ٤: التركيب الكيميائي لملح إدتا الصوديومي الثنائي Na_2H_2Y

٤. تأثير الرقم الهيدروجين على معايرات EDTA:

يلاحَظ أنه أثناء معايرة أيونات الفلزات مع محلول قياسي من الملح الصوديومي الثنائي لـ EDTA تتحرر أيونات الهيدروجين:

$$M^{2+} + H_2Y^{-2} \rightarrow MY^{2-} + 2H^+$$
$$M^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MY^- + 2H^+$$

لهذا فإنه لابد من إضافة محلول منظم لمنع تغير الرقم الهيدروجيني أثناء المعايرة حيث يُثبّت الرقم الهيدروجيني عند الرقم المناسب و ذلك حسب نوع الأيون الفلزي المعاير لأن ثبات المركبات المعقدة لـ إدتا يعتمد على (١) نوع الأيون الفلزي و (٢) الرقم الهيدروجيني pH . و يوضح الجدول (١) ثبات معقدات إدتا K_{MY} مع بعض أيونات الفلزات.

الجدول (١): أمثلة لثبات معقدات إدتا K_{MY} مع بعض أيونات الفلزات

أيون الفلز	K_{MY}	أيون الفلز	K_{MY}	أيون الفلز	K_{MY}
Bi^{3+}	1.0×10^{23}	Ni^{2+}	4.2×10^{18}	Ca^{2+}	5.0×10^{10}
Fe^{3+}	1.3×10^{25}	Zn^{2+}	3.2×10^{16}	Mg^{2+}	4.9×10^{8}

إن وجود أيونات الهيدروجين بكثرة في المحلول تضعف قوة المركب المعقد MY أي تقلل من ثباته عن طريق تفاعل الهيدروجين مع الآنيون Y الذي يقل تركيزه في المحلول نتيجة ذلك.

$$M + Y \rightleftharpoons MY$$
$H^+\uparrow\downarrow$
$HY, H_2Y, \ldots$

أي أن أيونات الهيدروجين تنافس أيونات الفلز على الارتباط بالأيون Y ومن هذا نستنتج الآتي:

أ. الوسط القاعدي يناسب معايرة بعض الأيونات الفلزية مثل الكالسيوم و المغنيسيوم، التي تكوّن مركبات معقدة ضعيفة مع إدتا حيث أنه في هذا الوسط لا توجد منافسة من أيونات الهيدروجين.

ب. وسط متوسط الحمضية يناسب معايرة الخارصين والنيكل حيث أن أيونات الهيدروجين في هذه الحالة لن تؤثر كثيرا بسبب قوة المعقد.

ج. الأوساط الأكثر حموضية يناسب معايرة Bi^{3+}، Fe^{3+} حيث أن الهيدروجين لا تؤثر على هذه الأيونات.

لهذا نجد أن معايرات إدتا كلها تعتمد على استعمال المحاليل المنظمة Buffer solutions لجعلها انتقائية.

٥. أدلة معايرات المركبات المعقدة:

الأدلة الشائعة الاستعمال في معايرات EDTA هي الأدلة الفلزية، و هي عبارة عن أصباغ أو مواد عضوية ملونة تتفاعل مع بعض أيون الفلزات لتعطي مركبات معقدة ذات لون يختلف عن لون الدليل نفسه.

٥ ـ ١ خصائص أدلة معايرات المركبات المعقدة:

١. مركبات صبغية قابلة للذوبان في الماء.
٢. مركبات لها المقدرة لتكوين مركبات معقدة مع أيون الفلز.
٣. المركب المعقد المتكوِّن بين الدليل والفلز يختلف لونه عن لون الدليل الحر.
٤. ثابت المركب المعقد (إدتا – الفلز) أعلى بكثير عن ثابت المركب المعقد (الدليل – الفلز).

٥ ـ ٢ أمثلة الأدلة المستخدمة:

أ. إريوكروم بلاكتي **Eriochrome black T**:

١. يسمى هذا الدليل مختصرا بـ Erio-T (الشكل ٥).
٢. رمزه الكيميائي NaH_2D.
٣. ويمكن تمثيل اتزان هذا الدليل كالآتي:

$$H_2D^- \underset{}{\overset{pH=6.3}{\rightleftharpoons}} HD^{2-} \overset{pH=11.6}{\rightleftharpoons} D^{3-}$$

برتقالي أزرق أحمر

OH OH
N═N
$NaSO_3$
NO_2

الشكل ٥: التركيب الكيميائي لدليل إريوكروم بلاكتي Eriochrome black T

ب . طريقة عمل دليل Erio-T:

لنأخذ مثلا معايرة Mg^{2+} مع EDTA باستخدام Erio-T في pH = 10 (الشكل ٦):

١. قبل بدء المعايرة وعند إضافة Erio-T إلى الدورق سوف يتلون المحلول باللون الأحمر بسبب التفاعل التالي:

$$HIn^{2-} + Mg^{2+} \rightarrow MgIn^{-} + H^{+}$$

أزرق جزء قليل أحمر

أثناء المعايرة يتفاعل إدتا المضاف من السحاحة مع Mg^{2+} (الغير متفاعل مع Erio-T).

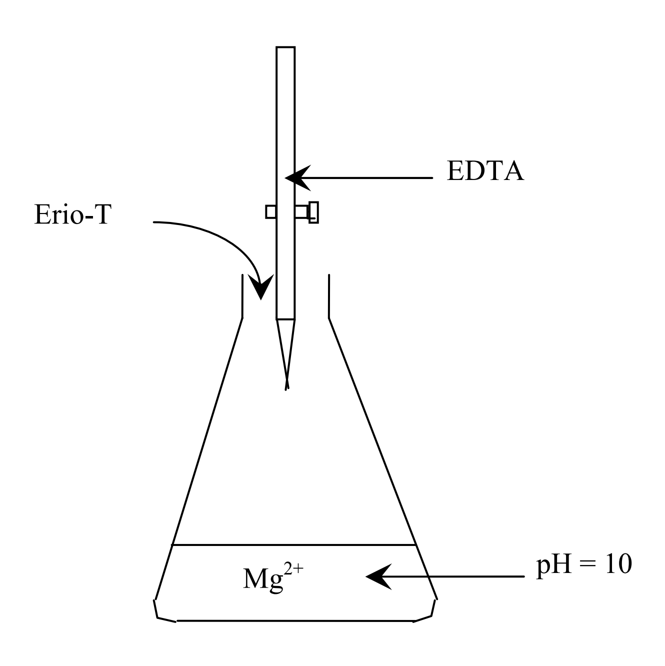
$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + 2H^{+}$$

عند نقطة التكافؤ سوف يتفاعل إدتا ذو ثابت الاتزان الأعلى مع المركب $MgIn^{-}$.

$$MgIn^{-} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + HIn^{2-} + H^{+}$$

أحمر عديم اللون أزرق

تحول اللون من الأحمر إلى الأزرق يعني انتهاء المعايرة.



الشكل ٦: معايرة Mg^{2+} مع EDTA باستخدام Erio-T في pH = 10.

ج. دليل الميروكسيد Murexide indicator:

دليل الميروكسيد عبارة عن ملح أمونيوم الحمض البربيوريك Ammonium salt of purpuric acid ولونه يعتمد على الرقم الهيدروجيني هكذا:

$$H_4In^- \underset{}{\overset{pH=9}{\rightleftharpoons}} H_3In^{2-} \underset{}{\overset{pH=11}{\rightleftharpoons}} H_2In^{3-}$$

بنفسجي محمّر بنفسجي أزرق

هذا الدليل يعطي معقدا ذا لون وردي محمر مع الكالسيوم بينما لا يعطي أي لون مع المغنيسيوم لذلك فإنه يناسب تحديد تركيز الكالسيوم في خليط يحتوي على المغنيسيوم. وهناك أدلة أخرى مثل كالمقايت Calmagite و كالسيكروم Calcichrome.

٦. أنواع معايرات EDTA:

٦ـ ١ المعايرة المباشرة Direct titration:

في هذه الطريقة يتم أولا تثبيت الرقم الهيدروجيين للمحلول الذي يحتوى على أيون الفلز عند الرقم المطلوب وذلك باستخدام محلول منظم معيّن و بعد ذلك يعاير هذا المحلول مباشرة بواسطة محلول قياسي من EDTA في وجود الدليل المناسب. و الأيونات التي يمكن معايرتها بهذا الطريقة هي أيونات الفلزات التي (١) يوجد لها دليل مناسب و (٢) تتفاعل مع EDTA بسرعة.

٦ـ ٢ المعايرة الخلفية Back titration:

كثير من أيونات الفلزات لا يمكن معايرتها بالطريقة المباشرة لعدة أسباب منها:

١. قد تترسب هذه الأيونات عند الرقم الهيدروجيني المطلوب للمعايرة على هيئة هيدروكسيدات.
٢. قد تترسب مع بعض الآنيونات تحت هذه الظروف.
٣. تفاعلها مع EDTA يكون بطيئا كما في حالة الألومنيوم.
٤. عدم توفّر دليل مناسب للفلز.

في تلك الحالات يضاف إلى محلول الأيون كمية زائدة من EDTA ثم يُثبِّت الرقم الهيدروجيني وبعد ذلك تعاير الكمية الزائدة من EDTA في وجود الدليل Erio-T.

مثال للمعايرات الخلفية:

الزركونيوم Zr^{4+} يتفاعل مع إدتا ببطء لذا يتم تقديره بواسطة إدتا بالمعايرة الخلفية.

مثال: تمت إضافة 10 مل من محلول إدتا القياسي (0.0502 مولار) إلى محلول يحتوي على الزركونيوم Zr^{4+} بعد تمام التفاعل تمت معايرة الكمية الزائدة من إدتا بمعايرة خلفية باستخدام البزموث القياسي (تركيزه (0.0540 مولار) فإذا كان حجم البزموث عند نقطة التكافؤ يساوي 2.08 مل احسب عدد ملمولات millimoles الزركونيوم ، ثم احسب تركيزه بالملجم.

الحل:

ـ معادلة التفاعل قبل المعايرة الخلفية:

$$EDTA + Zr(IV) \rightarrow Zr\text{-}EDTA + EDTA \text{ (الكمية الفائضة)}$$

$$Bi^{3+} + EDTA \text{ (الكمية الفائضة)} \rightarrow Bi\text{-}EDTA$$

- لأن نسبة التفاعل ١:١ فيمكن كتابة الآتي:

$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = \text{number of mmoles of EDTA (before reaction) - number of millimoles of } Bi^{3+}$$

$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = (\text{vol. of EDTA} \times \text{molarity of EDTA}) - (\text{vol. of } Bi^{3+} \times \text{molarity of } Bi^{3+})$$

$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = (10.00 \times 0.0502) - (2.08 \times 0.0540)$$

$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = 0.502 - 0.112$$

$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = 0.39 \text{ mmoles}$$

- التركيز بالملجم:

$$\text{Concentration of } Zr^{4+} (mg) = 0.39 \times 91.22$$

$$\text{Concentration of } Zr^{4+} (mg) = 35.5 \text{ mg}$$

٦ - ٣ معايرات المخاليط Mixture titration:

إدتا يعتبر عامل غير انتقائي لأنه يكوّن مركبات معقدة مع أعداد كبيرة من أيونات الفلزات ولكي يصبح انتقائيا يمكن اتباع أحد الطرق التالية:

أ. التحكم في الرقم الهيدروجي:

فمثلا خليط يحتوى على Bi ، Pb يمكن معايرتها دون تداخل أحداهما على الآخر وذلك بضبط الرقم الهيدروجيي على pH =2 ويعاير Bi (البزموث) ثم يتم ضبط الرقم الهيدروجيي إلى pH = 5 ويتم معايرة Pb.

ب. استعمال عوامل الحجب و اللاحجب Masking and demasking agents:

يستعمل مثلا عامل الحجب أيون السيانيد Cyanide ion, CN^- حيث أن CN^- يكوّن مركبات ثابتة مع Co, Cu, Hg, Zn, Cd, Ni ولكن لا يحجب (لا يتفاعل) أيونات مثل Pb, Mg.

فإذا كان لدينا خليطا يحتوي على Co, Mg يضاف للخليط CN^- فيتفاعل مع Co (يحجب Co).

$$Co^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Co(CN)_4^{2-}$$

ثم يعاير Mg بـ إدتا و بعد ذلك يضاف عامل اللاحجب مثل فورم ألدهيد Formaldehyde, HCHO ثم يعاير Co مع محلول إدتا.

$$Co(CN)_4^{2-} + 4H^+ + 4HCHO \rightarrow Co^{2+} + 4HO.CH_2CN$$

امتحان ذاتي رقم (١)

أجب على الأسئلة التالية.

١. اذكر متطلبات المعايرة.

٢. اذكر أنواع معايرات التحليل الحجمي.

٣. فرق بين نقطة التكافؤ و نقطة النهاية.

٤. لماذا يجب أن يكون الوزن الجزيئي كبيرا في المادة القياسية الأولية.

٥. تمت معايرة 10 مل من حمض الهيدروكلوريك مع 15 مل من محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.04 مولار. احسب تركيز حمض الخليك.

امتحان ذاتي رقم (٢)

أجب على الأسئلة التالية:

١. احسب pH عند معايرة 50 مل من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.1 مولار بواسطة هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 مولار. أحجام NaOH المضافة هي: 0 ، 5 ، 50 ، 55 مل.

٢. كيف يكون وسط المعايرة متعادلاً أو حمضياً أو قاعدياً في أنواع المعايرات التالية و لماذا. اذكر الأدلة المناسبة للكشف عن نقطة النهاية.

أ. معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة.

ب. معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية.

ج. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية.

امتحان ذاتي رقم (٣)

أجب على الأسئلة التالية:

١. املأ الفراغات فيما يلي:

يستخدم في طريقة موهر دليل أيون (أ) .... و الذي يتفاعل مع أيون (ب) ....عند نقطة التكافؤ و يكوّن راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من (ج) .... و تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات (د) .... و (هـ) .... بواسطة محلول قياسي من (و) ....

٢. في أي وسط تجرى طريقة موهر (متعادل ، حمضي أو قاعدي) و لماذا.

٣. أجب على الآتي:

أ. اذكر اسم الكاشف ، الدليل و المجهول في طريقة فولهارد المباشرة.

ب. اكتب معادلة تفاعل المعايرة.

ج. اكتب معادلة تفاعل الدليل.

٤. اشرح كيفية عمل دليل الامتزاز في طريقة فاجان (مثال تقدير الكلوريد بواسطة نترات الفضة مع وجود دليل الفلوريسين).

امتحان ذاتي رقم (٤)

أجب على الأسئلة التالية:

١. فرق بين الأكسدة الاختزال.

٢. فرق بين العامل المؤكسد و العامل المختزل.

٣. احسب عدد الأكسدة لكل عنصر فيما يلي:

(أ) $FeCl_3$ ، (ب) KNO_3 ، (ج) $Fe_2(SO_4)_3$ ، (د) $Cr_2O_7^{2-}$ ، (هـ) H_2O_2 .

٤. وضح نوع التغيرات التالية أكسدة أم اختزال:

(أ) $MnO_2 \rightarrow MnO_4$ ، (ب) $SO_2 \rightarrow SO_3$ ، (ج) $OCl^- \rightarrow ClO_3^-$ ، (د) $N_2O_4 \rightarrow N_2O$

٥. اكتب التفاعل الكامل فيما يلي علما بأن هذا التفاعل يجرى في وسط حمضي:

$$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

٦. أجب على ما يلي:

(أ) اذكر اسم مادة تستخدم كدليل ذاتي في معايرات الأكسدة و الاختزال.

(ب) اذكر اسم مادة شائعة تستخدم كدليل نوعي في معايرات الأكسدة و الاختزال.

(ج) اذكر (باختصار) كيفية استخدام اليود I_2 في طرق التحليل الغير مباشرة.

امتحان ذاتي رقم (٥)

١. املأ الفراغات فيما يلي:

عدد كبير من الفلزات تكون مركبات معقدة في المحاليل مع مواد قابلة لمنح (أ) .... واحد أو أكثر من الإلكترونات. يسمى الفلز بـ (ب) .... لويس ، و هو (ج) .... أزواج الإلكترونات ، و تسمى المادة المانحة لأزواج الإلكترونات بـ (د) .... لويس. و تسمى المجموعات المانحة لأزواج الإلكترونات بـ (هـ) ....

٢. اذكر أسماء و عدد المجموعات المانحة لأزواج الإلكترونات في إدتا.

٣. ارسم التركيبة الكيمائية لأدتا و ملحه الصوديومي الثنائي.

٤. لماذا يقال بأن إدتا غير انتقائي و كيف يمكن جعل معايرات إدتا انتقائية؟

٥. اشرح كيفية عمل دليل إيريوكروم بلاك تي.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١. متطلبات المعايرة:

١. أن يكون التفاعل بين المحلولين بسيطا ويمكن تمثيله بمعادلة كيميائية موزونة.
٢. يجب أن يكون التفاعل سريعا.
٣. أن يكون من الممكن الاستدلال علي لحظة انتهاء التفاعل (نقطة النهاية).
٤. عدم ظهور تفاعلات جانبية.
٥. يجب أن يكون التفاعل كميا بحيث يكون توازن التفاعل متجها باتجاه أقصى اليمين.

٢. أنواع معايرات التحليل الحجمي هي:

١. معايرات الأحماض والقواعد.
٢. معايرات الترسيب .
٣. المعايرات التي تتضمن تكوين مركب مقعد.
٤. معايرات الأكسدة و الاختزال.

٣. نقطة النهاية هي النقطة التي يظهر عندها تغير مرئي في المحلول أما نقطة التكافؤ هي اللحظة التي يكون عندها التفاعل كاملا و اتحاديا Stoichiometric بين الكاشف و المجهول.

٤. للتقليل من نسبة الخطأ عند الوزن.

٥. 0.06 مولار.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)

١. عند 0 مل من NaOH ، pH = 1.00.
عند 5 مل من NaOH ، pH = 1.09.
عند 50 مل من NaOH ، pH = 7.00.
عند 55 مل من NaOH ، pH = 11.68.

٢. أ. في معايرة حمض قوي بقاعدة ضعيفة يكون وسط المعايرة عند نقطة التكافؤ حمضي و ذلك لتكون ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl الذي يتفكك في الماء و ينتج عن ذلك ارتفاع في تركيز H^+ كما هو موضح في المعادلة التالية:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+ + Cl^-$$

و الدليل المناسب هو دليل الميثيل البرتقالي.

ب. معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية.يكون pH متعادلاً عند نقطة التكافؤ نظرا لتواجد كلوريد الصوديوم الذي لا يؤثر على الرقم الهيدروجيني و الأدلة المناسبة هنا هي الفينولفتالين و الميثيل البرتقالي.

ج. في معايرة حمض ضعيف و عند نقطة التكافؤ يتحول الحمض الضعيف حمض الخليك إلى ملح خلات الصوديوم CH_3COONa الذي يذوب في الماء كما يلي:

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

و من هذه المعادلة نستنتج أن نقطة التكافؤ ستقع في الجزء القاعدي. و الدليل المناسب هنا هو الفينولفثالين.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)

١. (أ). الكرومات ، (ب). الفضة ، (ج). الفضة ، (د). الكلوريد ، (هـ). البروميد ، (و). نترات الفضة.

٢. يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني $pH = 8$ و ذلك للأسباب التالية:

أ. إذا كان المحلول حمضيا يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى و هي البيكرومات مما يقلل من الدليل.

$$CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

ب. و إذا كان المحلول قاعديا نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة. و هذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعاير و يعطي نتائج سلبية. و يمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.

$$Ag^+ + OH^- \rightarrow AgOH$$

٣.

أ. الكاشف: أيون الثيوسيانات ، الدليل: الحديد الثلاثي ، المجهول: أيون الفضة.

ب. $SCN^- + Ag^+ \rightarrow AgSCN\downarrow$.

ج. $Fe^{3+} + SCN^{-} \rightarrow Fe(SCN)^{2+}\downarrow$.

٤. الدليل المستخدم هنا (دليل الفلوريسين) Fluorescein indicator من الأدلة التي تمتز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ و لا يحدث له تفاعل مع المحلول المعاير كما في حالة أدلة طريقة موهر وفولهارد.

ـ يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلا في دورق المعايرة والذي يحتوي أيضا على آنيون الدليل In^{-}.

ـ قبل نقطة التكافؤ: يوجد الكلوريد بكثرة في دورق المعايرة لذا يكون Cl^{-} هي الطبقة الأولية الممتزة Adsorbed على سطح راسب كلوريد الفضة و التي تتنافر مع آنيون الدليل ، و عليه تكون الطبقة الثانوية الممتزة هي أيونات موجبة كالصوديوم.

ـ بعد نقطة التكافؤ مباشرة و عند تفاعل كل الكلوريد و ترسيبه على شكل AgCl فإن أول قطرة زائدة مضافة من Ag^{+} من السحاحة تكون في حالة زائدة و يصبح سطح الراسب مشحونا بشحنة موجبة ، لذا تكون أيونات الدليل In^{-} هي الطبقة الثانوية الممتزة.

و بما أن لون الدليل الممتز يختلف عن لون الدليل غير الممتز ، نجد أن الفرق بين اللونين يمثل نقطة التكافؤ.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٤)

١. الأكسدة هي عملية فقدان العنصر إلكتروناً أو أكثر أما الاختزال فهي عملية اكتساب العنصر إلكتروناً أو أكثر.

٢. العامل المؤكسد يكسب إلكترونات أما العامل المختزل يفقد إلكترونات.

٣. (أ) $Cl = -1$ ، $Fe = +3$ ، (ب) $K = +1$ ، $O = -2$ ، $N = +5$ ، (ج) $O = -2$ ، $Fe = +3$ ، $S = +6$ ، (د) $O = -2$ ، $Cr = +6$ ، (هـ) $O = -1$ ، $H = +1$.

٤. (أ) أكسدة ، (ب) أكسدة ، (ج) اختزال ، (د) اختزال.

٥. $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + \rightarrow 2Cr^{3+} 7H_2O + 6Fe^{3+}$.

٦. (أ) برمنجنات البوتاسيوم ، (ب) النشا ، (ج) في معايرات اليود الغير مباشرة يضاف زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم KI إلى المادة المراد تحليلها في وسط حمضي ، ثم يعاير اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٥)

١. (أ) زوج ، (ب) حمض ، (ج) يستقبل ، (د) قاعدة ، (هـ) المعقدات.

٢. أربع مجموعات كربوكسيلية Carboxyl group, COOH وذرتا النيتروجين.

٣.

إدتا

$$(HOOCCH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COOH)_2$$

ملح إدتا الصوديومي

$$(HOOCCH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COONa)(CH_2COONa.2H_2O)$$

٤. إدتا غير انتقائي لأنه يتفاعل مع عدد كبير من أيونات الفلزات و لجعل معايرات إدتا انتقائية نعتمد على (أ) ضبط الرقم الهيدروجيني (ب) استخدام عوامل الحجب و اللاحجب.

٥. قبل البدء المعايرة و عند إضافة Erio-T إلى الدورق سوف يتلون المحلول باللون الأحمر بسبب التفاعل التالي:

$$HIn^{2-} + Mg^{2+} \rightarrow MgIn^{-} + H^{+}$$

أزرق   جزء قليل   أحمر

أثناء المعايرة يتفاعل إدتا المضاف من السحاحة مع Mg^{2+} (الغير متفاعل مع Erio-T).

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + 2H^{+}$$

عند نقطة التكافؤ سوف يتفاعل إدتا ذو ثابت الاتزان الأعلى مع المركب $MgIn^-$.

$$MgIn^- + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + HIn^{2-} + H^+$$

أحمر   عديم اللون   أزرق

تحول اللون من الأحمر إلى الأزرق يعني انتهاء المعايرة (نقطة التكافؤ).

أساسيات الكيمياء التحليلية

التحليل الوزني

التحليل الوزني

٣

الجدارة:

أن يكون الطالب قادرا على وصف الأسس النظرية للتحليل الكمي الوزني و تطبيق الحسابات المتعلقة بهذا النوع من التحليل الكيميائي.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. وصف خطوات التحليل الوزني.
٢. وصف العوامل التي تؤدي إلى ذوبانية الرواسب.
٣. تطبيق قاعدة حاصل الإذابة على المركبات شحيحة الذوبان و حساب الذوبانية.
٤. حساب المعامل الوزني.
٥. حساب وزن المادة المراد تقديرها و نسبتها المئوية في العينة المحللة.

الوقت المتوقع:

٥ ساعات.

متطلبات الجدارة:

معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائب السابقة".

التحليل الوزني
Gravimetric Analysis

١. مقدمة:

طريقة التحليل الوزني هي إحدى الطرق التقليدية للتحليل الكمي ذات دقة و مصداقية عالية والتي تعتمد على ترسيب الأيون المراد تقديره على شكل مادة شحيحة الذوبان. يوزن الراسب بدقة بعد تجفيفه أو حرقه و يحسب وزن الأيون المراد تقديره مستعملا وزن الراسب و صيغته الكيميائية.

يوصف في هذا الفصل الخطوات الخاصة بالتحليل الكمي الوزني بما فيها تحضير العينة بالطريقة الصحيحة لعملية ترسيب المادة المراد تقديرها ، كيفية الحصول على راسب على شكل نقي و قابل للترشيح و عملية الترشيح و التجفيف أو الحرق لتحويل الراسب إلى شكل الصورة الموزونة. كما يراجع الطالب قاعدة حاصل الإذابة و تطبيقاتها للمركبات الشحيحة الذوبان. و أخيرا يتعرف الطالب على العمليات الحسابية لحساب كمية المادة المراد تقديرها مستخدما وزن الراسب و صيغته الكيميائية.

٢. خطوات التحليل الوزني:

يمكن تلخيص خطوات التحليل الوزني كما يلي:

٢ ـ ١ إذابة العينة Sample dissolution:

- تجفف العينة لمدة ساعتين على الأقل عند درجة حرارة 100 ـ 120 درجة مئوية.
- تحسب تغيرات الوزن مثل فقدان الماء أو بعض المكونات المتطايرة.
- تذاب العينة في المذيب المناسب.

٢ ـ ٢ المعالجة الأولية للمحلول:

أثناء هذه الخطوة تختار الظروف المناسبة لعملية الترسيب، مثلا:

١. الرقم الهيدروجيني.
٢. حجم المحلول.
٣. درجة الحرارة التي تقلل من ذوبانية الراسب.
٤. فصل المتدخلات.

٢ ـ ٣ الترسيب Precipitation:

الترسيب هو عزل المكون المطلوب تقديره عن بقية المكونات الموجودة في المحلول و ذلك عن طريق تكوين راسب.

٢ ـ ٤ **التجفيف** Drying **أو الحرق** Ignition:

يتم التجفيف عند درجة حرارة 100 ـ 120 درجة مئوية و لكن أثناء هذه العملية يمكن أن تتغير الصيغة الكيميائية لجزء من بعض الرواسب إلى صيغة أخرى و هذا يؤدي إلى تكوين مزيج من صيغتين كيميائيتين غير معروفتين و هذا بدوره يؤدي إلى خطأ في الحسابات.

مثال:

لتقدير الحديد و الألمنيوم يتم ترسيب هذه العناصر على هيئة هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ وهيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ على التوالي. و تسمى هذه الهيدروكسيدات الصورة المترسبة Precipitated form أي بعبارة أخرى هي صيغة الراسب قبل التجفيف.

أثناء التجفيف يتحول جزء من هذه الهيدروكسيدات إلى أكسيدات الحديد Fe_2O_3 و الألمنيوم Al_2O_3 كما يلي:

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$
$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

لتجنب تكوين مزيج من صيغتين كيميائيتين (هيدروكسيدات الحديد و الألمنيوم و أكاسيد الحديد و الألمنيوم في هذه المثال) يتم حرق Ignition هذه الرواسب عند درجة حرارة عالية لكي يتحول الراسب من الصورة المترسبة إلى صورة واحدة ثابتة و تعرف هذه الصيغة بالصورة الموزونة Weighed form. و تمثل Fe_2O_3 و Al_2O_3 الصورة الموزونة في هذا المثال.

٣. صفات الرواسب في طرق التحليل الوزني:

١. يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جدا (راسب شحيح الذوبان).
٢. يجب أن تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب، بحيث يمكن ترشيحها و لكن يجب أن لا تكون صغيرة جدا بحيث يمكن أن تمر عبر ثغرات بوتقة الترشيح.
٣. يجب أن يبقى الراسب مستقرا.
٤. يجب أن يكون العامل المرسب المستخدم خاصا إذ يعمل على ترسيب المادة المراد ترسيبها فقط.

٤. قاعدة حاصل الإذابة Solubility Product Rule:

قاعدة حاصل الإذابة: إن حاصل ضرب التراكيز المولارية لمحلول إلكتروليت مشبع شحيح الذوبان مرفوع كل منهما إلى أس يساوي عدد أيوناته في صيغته الكيميائية، يكون ثابتا عند درجة حرارة ثابتة.

نفترض أن لدينا محلول إلكتروليت AaBb مشبعا فإنه يحدث إتزان بين الأيونات الموجودة في المادة و تلك الذائبة في المحلول.

$$AaBb \rightleftharpoons aA^{m+} + bB^{n-}$$

عند تطبيق قانون فعل الكتلة (أو الاتزان الكيميائي) نجد أن ثابت الاتزان الكيميائي K يساوي:

$$K = \frac{\left[A^{m+}\right]^{a} \times \left[B^{n-}\right]^{b}}{\left[AaBb\right]} \qquad (1)$$

$$\left[A^{m+}\right]^{a} \times \left[B^{n-}\right]^{b} = K\left[AaBb\right] \qquad (2)$$

بما أن المادة AaBb شحيحة الذوبان فإن تركيزها يبقى ثابتاً تقريبا. لنفترض أن k يساوي [AaBb]:

المعادلة (2) تصبح:

$$\left[A^{m+}\right]^{a}\left[B^{n-}\right]^{b} = kK \qquad (3)$$

بما أن K و k ثابتان نحصل على ثابت جديد Ksp و هو ثابت حاصل الإذابة Solubility product constant:

$$Ksp = \left[A^{m+}\right]^a \times \left[B^{n-}\right]^b \qquad (4)$$

مثال: طبق قاعدة حاصل الإذابة على الآتي:

$$Ba(IO_3)_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2IO_3^-$$

بتطبيق قاعدة حاصل الإذابة نجد أن Ksp يساوي:

$$K_{sp} = [Ba^{2+}] \times [IO_3^-]^2$$

تمرين ١ :احسب الذوبانية S لمركب كلوريد الفضة AgCl علما بأن ثابت حاصل الإذابة لـ AgCl يساوي:
$Ksp = 1.02 \times 10^{-10}$

الحل: نفترض أن الذوبانية $Ag^+ = S$ و $Cl^- = S$

$$K_{sp} = \left[Ag^+\right] \times \left[Cl^-\right]$$
$$K_{sp} = S \times S$$
$$K_{sp} = S^2$$
$$K_{sp} = 1.02 \times 10^{-10} = S^2$$
$$S = \sqrt{1.02 \times 10^{-10}} = 1.01 \times 10^{-5} mol/L$$

٥. العوامل التي تؤدي إلى ذوبانية المواد المترسبة :

٥ ـ ١ درجة الحرارة:

في معظم المواد نجد أن الارتفاع في درجة الحرارة تزيد في ذوبانية الراسب و بالتالي في حاصل الإذابة.

٥ ـ ٢ تأثير الأيون المشترك:

نفترض أننا أضفنا H_2SO_4 إلى $BaSO_4$ في محلوله المشبع.

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^{+} + SO_4^{2-}$$

الأيون المشترك في هذا المثال هو أيون الكبريتات SO_4^{2-} و الذي يتفاعل مع Ba^{2+} ليعطي كبريتات الباريوم غير المتفكك و لهذا يقلل الأيون المشترك من ذوبانية المادة المترسبة (كبريتات الباريوم).

٥ ـ ٣ حجم الجسيمات:

كلما كانت الجسيمات صغيرة الحجم كلما كانت الذوبانية عالية.

٥ ـ ٤ إضافة المواد العضوية المذيبة القابلة للامتزاج:

مثال الإيثانول و الميثانول: تقلل هذه المذيبات من ذوبانية المادة المترسبة الغير عضوية و السبب في ذلك هو أن المذيبات العضوية لها قطبية أقل من قطبية الماء.

٦ـ حسابات التحليل الوزني:

يمكن إيجاد كمية المادة المجهولة سواء كانت عنصرا أو مركبا أو أيونا عن طريق حساب كمية المادة من وزن الراسب و المعامل الوزني Gravimetric factor.

٦ ـ ١ المعامل الوزني Gravimetric factor:

يحسب المعامل الوزني Gravimetric factor (GF) كما يلي:

$$GF=\frac{\text{MW (or atomic weight) of analyte}}{\text{MW of weighed substance}}\times\frac{a}{b}$$

علما بأن:

MW : الوزن الجزيئي.

analyte : المادة المراد تقديرها.

Weighed substance : المادة الموزونة.

a : عدد مولات المادة المراد تقديرها.

b : عدد مولات المادة الموزونة.

يوضح الجدول (١) كيفية حساب المعامل الوزني لبعض الأمثلة.

الجدول (١): أمثلة عن كيفية حساب المعامل الوزني

المادة المراد تقديرها	المادة الموزونة	المعامل الوزني
Cl^-	$AgCl$	$\frac{\text{الوزن الذري لـ } Cl^-}{\text{الوزن الجزيئي لـ } AgCl}$
Fe^{3+}	Fe_2O_3	$\frac{\text{الوزن الذري لـ } Fe \times 2}{\text{الوزن الجزيئي لـ } Fe_2O_3}$
HgO	$Hg_5(IO_6)_2$	$\frac{\text{الوزن الذري لـ } HgO \times 5}{\text{الوزن الجزيئي لـ } Hg_5(IO_6)_2}$

٦ـ ٢ تقدير كمية المادة المراد تقديرها:

تحسب كمية المادة المراد تقديرها كالآتي:

$$\text{Weight of analyzed substance (g)} = GF \times \text{weight of precipitate (g)}$$

٦ـ ٣ طريقة حساب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها:

تحسب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها كالآتي:

$$\text{Weight \% of analyzed substance} = \frac{GF \times \text{weight of precipitate (g)}}{\text{weight of sample (g)}} \times 100$$

تمرين: احسب وزن أيون الكلوريد في 0.204 جرام من راسب كلوريد الفضة (AgCl) علما بأن الوزن الجزيئي لـ AgCl يساوي 143.3 و الوزن الذري لـ Cl يساوي 35.5 و وزن العينة يساوي 0.5 جرام ثم أحسب النسبة المئوية للكلوريد في العينة.

الحل:

$$GF = \frac{35.5}{143.3}$$

$$GF = 0.2478$$

$$\text{Weight of } Cl^{-} = 0.2478 \times 0.204$$

$$\text{Weight of } Cl^{-} = 0.05 \text{ g}$$

$$Cl^{-}(\%) = \frac{0.2478 \times 0.204}{0.5} \times 100 = 10.11\%$$

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية :

١. اذكر خطوات التحليل الوزني.

٢. اذكر صفات الرواسب في التحليل الوزني.

٣. احسب الذوبانية (S) لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 علما بأن ثابت حاصل الإذابة لهذا المركب الشحيح الذوبان يساوي $K_{sp} = 1.9 \times 10^{-12}$.

٤. أذيبت عينة وزنها 0.2010 جرام و تم ترسيب Fe على شكل Fe_2O_3 و وجد أن وزنه يساوي 0.1106 جرام. احسب وزن عنصر الحديد و نسبته المئوية في العينة المذابة.

إجابة الامتحان الذاتي

١. (أ) إذابة العينة ، (ب) المعالجة الأولية للمحلول ، (ج) الترسيب ، (د) التجفيف أو الحرق.

٢.

١. يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جدا (راسب شحيح الذوبان).
٢. يجب أن تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب، بحيث يمكن ترشيحها و لكن يجب أن لا تكون صغيرة جدا بحيث يمكن أن تمر عبر ثغرات بوتقة الترشيح (Filter).
٣. يجب أن يبقى الراسب مستقرا عند درجة حرارة المعايرة.
٤. يجب أن يكون العامل المرسب المستخدم خاصا إذ يعمل على ترسيب المادة المراد ترسيبها فقط.

٣. $S = 7.8 \times 10^{-5}$ مولار.

٤. وزن الحديد = 0.07735 جرام ، النسبة المئوية للحديد = 38.49 ٪ .

أساسيات الكيمياء التحليلية

مبادئ التحليل النوعي النظرية

الجدارة:

أن يكون الطالب قادرا على وصف الأسس النظرية للتحليل النوعي.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

وصف طرق تكوين الرواسب لكاتيونات المجموعات الأولى إلى الخامسة.

وصف كيفية إذابة الرواسب.

الوقت المتوقع:

٦ ساعات.

متطلبات الجدارة:

١. معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائب السابقة".
٢. مراجعة قاعدة حاصل الإذابة.
٣. مراجعة قانون الاتزان الكيميائي.

مبادئ التحليل النوعي النظرية

١. مقدمة:

إن الضرورة تستدعي إلى التعرف على المواد الكيميائية في مجالات متعددة كالزراعة و الصناعة والصحة و البيئة. و فرع الكيمياء المتخصص في التعرف على مكونات المواد هو التحليل النوعي الذي يهتم بالمبادئ النظرية والخطوات العملية وجميع التقنيات التي تستخدم للتعرف على مكونات المادة عناصر كانت أو مركبات نقية بسيطة أو خليط.

إن العمليات التي تُتّبع في التحاليل النوعية قد تكون سهلة نسبيا مثل التعرف على الأيونات غير العضوية الشائعة، وقد تكون في منتهى التعقيد مثل التحليل النوعي الدقيق للسبائك والمعادن والخامات والمنتجات الصناعية والطبيعية وغيرها من المخاليط المعقدة. و يستخدم الدارس للتحاليل الكيميائية النوعية، بصورة أساسية، حاسة البصر للاستدلال على حدوث التفاعلات الكيميائية و ذلك بمشاهدة تكوين الرواسب في محاليل الاختبار أو تغير ألوانها أو تصاعد الغازات الملونة أو عديمة اللون منها. وقد تستخدم حاسة الشم ولكن بحذر شديد للتعرف على هذه الغازات المتصاعدة.

الهدف الأساسي من هذه الوحدة هو تعريف الطالب بالأسس النظرية للتحليل النوعي.

٢. قاعدة حاصل الإذابة Solubility product rule:

راجع "قاعدة حاصل الإذابة" (الوحدة الثالثة).

٣. تأثير الأيون المشترك Common ion effect:

نفترض أن لدينا مركب كلوريد الفضة AgCl في اتزان كيميائي مع أيوناته (في ماء مقطر):

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad (1)$$

أضيف لهذا المحلول ملح كلوريد الصوديوم NaCl.

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

بسبب إضافة كلوريد الصوديوم، يزداد تركيز الكلوريد في التفاعل العكسي (1) الذي يندفع من اليمين إلى اليسار مسببا بذلك زيادة تركيز كلوريد الفضة غير المتفكك. الأيون Cl^- في هذا المثال يسمى بالأيون المشترك.

مثال:

احسب الذوبانية S لمركب يوديد الرصاص PbI_2 بعد إذابته في محلول نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ تركيزه 0.1 مولار. $K_{sp(PbI2)} = 1.4 X 10^{-8}$.

الحل:

	التراكيز قبل إضافة يوديد الرصاص	التراكيز المضافة من يوديد الرصاص	التراكيز في محلول نترات الرصاص بعد إضافة يوديد الرصاص
Pb^{2+}	0.1	+S	$0.1+S \approx 0.1$*
I^-	0.0	+2S	2S

* هنا نفترض أن S صغير جدا مقارنة مع 0.1.

حسب قاعدة حاصل الإذابة $K_{sp(PbI2)}$ يساوي:

$$K_{sp} = [Pb^{2+}] [I^-]^2$$

نعوّض K_{sp} و تركيز كل من Pb^{2+} و I^- من الجدول أعلاه:

$$K_{sp} = (0.1)(2S)^2 = 1.4 X 10^{-8}$$
$$4S^2 = 1.4 x 10^{-7}$$
$$S^2 = 3.5 x 10^{-8}$$
$$S = 1.9 x 10^{-4} M$$

٤. **تكوين الرواسب** Formation of precipitates:

نستخلص من قاعدة حاصل الإذابة أن تكوين راسب يحدث في حالة كون قيمة حاصل ضرب تراكيز الأيونات الذائبة أعلى من قيمة ثابت حاصل الإذابة K_{sp}.

$$\left[A^{m+}\right]^{a} \times \left[B^{n-}\right]^{b} > Ksp$$

مثال: هل يترسب كلوريد الفضة (عند 25 درجة مئوية) إذا كان تركيز كل من Ag^{+} و Cl^{-} يساوي $1X10^{-4}$ مولار.

الحل:

من الملحق (١) نجد أن $K_{spAgCl} = 1.7 \times 10^{-10}$ عند 25 درجة مئوية.

$$[Ag^{+}] \times [Cl^{-}] = (1 \times 10^{-4}) \times (1 \times 10^{-4})$$
$$[Ag^{+}] \times [Cl^{-}] = 1 \times 10^{-8}$$

بما أن قيمة $[Ag^{+}]\ X\ [Cl^{-}]$ أعلى من K_{spAgCl} ، يحدث ترسيب لكلوريد الفضة.

٤ ـ ١ ترسيب الكلوريدات Precipitation of chlorides:

يستخدم حمض الهيدروكلوريد المخفف لترسيب كلوريدات فلزات المجموعة الأولى: $Pb^{2+}, Ag^{+}, Hg_2^{2+}$.

مثال : ترسيب الفضة.

نعلم من الملحق (١) أن ثابت حاصل الإذابة لكلوريد الفضة يساوي $1.7x10^{-10}$ و لكي يترسب أيون الفضة على شكل كلوريد يجب أن يكون $[Ag^{+}] \times [Cl^{-}]$ أكبر من $1.7x10^{-10}$.

نفترض أننا أضفنا كمية من HCl المخفف إلى 0.1 مولار من أيونات الفضة حتى أصبح تركيز أيونات Cl^{-} يساوي 0.01 مولار. في هذا المثال أيون الكلوريد هو الأيون المشترك.

نحسب $K(Ag^{+}, Cl^{-})$:

$$K(Ag^+, Cl^-) = [Ag^+] \times [Cl^-] = 0.1 \times 0.01$$
$$K(Ag^+, Cl^-) = 1 \times 10^{-3}$$

نجد أن $K(Ag^+, Cl^-) > K_{sp(AgCl)}$ و بالتالي نستنتج أنه يحدث ترسيب لأيون الفضة.

٤ ـ ٢ ترسيب الكبريتيدات Precipitation of sulfides:

يستخدم كبريتيد الهيدروجين لترسيب كاتيونات المجموعة الثانية Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Hg^{2+}, Bi^{3+} في وسط حامضي كما يستخدم كذلك لترسيب كاتيونات المجموعة الرابعة Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} في وسط قاعدي. يتفكك كبريتيد الهيدروجين H_2S كالآتي:

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} \qquad (1)$$

ثابت التفكك لـ H_2S يساوي:

$$K = \frac{[H^+]^2 \times [S^{2-}]}{[H_2S]} \qquad (2)$$

لقد وجد أن K يساوي 1.1×10^{-22} كما أن تركيز المحلول المشبع لكبريتيد الهيدروجين عند درجة حرارة 25 درجة مئوية يساوي 0.1 مولار.

$$K = \frac{[H^+]^2 \times [S^{-2}]}{0.1} = 1.1 \times 10^{-22}$$
$$[H^+]^2 \times [S^{-2}] = 1.1 \times 10^{-23}$$

نجد أن $[S^{2-}]$ يساوي:

$$[S^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{[H^+]^2} \qquad (3)$$

و يظهر واضح من المعادلة السابقة أن تركيز S^{2-} يزداد حين ينخفض تركيز H^+ و ينخفض عندما يزداد تركيز H^+.

٤ ـ ٢ ـ ١ ترسيب كاتيونات المجموعة الثانية:

لكي تترسب كاتيونات المجموعة الثانية يجب تخفيض تركيز S^{2-} لأن ثابت حاصل الإذابة لكبريتيدات هذه المجموعة صغيرة جدا:

مثال:

$$K_{sp(CdS)} = 1 \times 10^{-28}$$
$$K_{sp(Bi2S3)} = 1 \times 10^{-97}$$
$$K_{sp(CuS)} = 9 \times 10^{-36}$$
$$K_{sp(HgS)} = 4 \times 10^{-53}$$

يتم ترسيب كاتيونات هذه المجموعة بإضافة HCl المخفف.

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} \qquad (1)$$
$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- \qquad (2)$$

حسب مبدأ لي شاتيليه Le Chatelier Principle، عند إضافة HCl المخفف يزداد تركيز H^+ و يندفع التفاعل من اليمين إلى اليسار، في التفاعل (١)، و ينخفض تركيز أيون الكبريتيد. سنشرح فيما يلي سبب تخفيض تركيز S^{2-}. لنفترض أن تركيز المحلول أصبح يساوي 0.3 مولار بعد إضافة الكاشف HCl. نجد أن تركيز S^{2-} في المعادلة (3) يساوي:

$$\left[S^{2-}\right] = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{0.3^2}$$
$$\left[S^{2-}\right] = 1.2 \times 10^{-22}$$

نحسب حاصل ضرب تراكيز كبريتيدات لفلزات المجموعة الثانية علما بأن، من التجارب التطبيقية، عند ترسيب فلزات هذه المجموعة يكون تركيز الفلز أقل من 1.0×10^{-4} مولار. نفترض أن M^{2+} هو الفلز المترسب و MS هو كبريتيد هذا الفلز:

$$K_{sp(MS)} = [M^{2+}] X [S^{2-}]$$
$$K_{sp(MS)} = (1 X 10^{-4}) X (1.2 x 10^{-22})$$
$$K_{sp(MS)} = 1.2 X 10^{-26}$$

تترسب كبريتيدات المجموعة الثانية لأن قيمة حاصل ضرب تراكيز الأيونات أكبر من ثابت حاصل الإذابة.

ملاحظة: لا تترسب كبريتيدات المجموعة الرابعة لأن ثابت حاصل الإذابة لهذه المركبات أكبر من $1.2 X 10^{-26}$.

٤ ـ ٢ ـ ٢ ترسيب المجموعة الرابعة:

لكي تترسب كاتيونات المجموعة الرابعة (على شكل كبريتيدات) يجب رفع تركيز S^{2-} لأن ثابت حاصل الإذابة لهذه الكبريتيدات عالي جدا:

$$K_{sp(ZnS)} = 1 X 10^{-21}$$
$$K_{sp(MnS)} = 1.4 X 10^{-15}$$
$$K_{sp(NiS)} = 3.0 X 10^{-19}$$
$$K_{sp(CoS)} = 5.0 X 10^{-22}$$

يتم رفع تركيز الكبريتيد نتيجة تخفيض تركيز H^+ عند إضافة محلول منظم يحتوي على هيدروكسيد الأمونيوم و كلوريد الأمونيوم $NH_4OH + HN_4Cl$:

يتفكك NH_4OH كالآتي:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad (1)$$

و يتفكك H_2S كالآتي:

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} \qquad (2)$$

عند إضافة NH_4OH إلى محلول كبريتيد الهيدروجين ينخفض تركيز H^+ (بسبب تفاعل H^+ مع OH^-) و يندفع التفاعل في (2) من اليسار إلى اليمين و هذا يؤدي إلى زيادة تأين كبريتيد الهيدروجين و بالتالي إلى زيادة تركيز الكبريتيد S^{2-} مما يجعل الحاصل الأيوني لفلزات المجموعة الرابعة يفوق ثابت حاصل ذوبانها و بذلك يتم توفير شروط الترسيب فتترسب كبريتيدات فلزات هذه المجموعة.

ملاحظة: يتسبب إضافة هيدروكسيد الأمونيوم في ترسيب فلزات المجموعة الرابعة و كذلك المغنيسيوم (المجموعة السادسة) على شكل هيدروكسيدات و لذلك يضاف محلول كلوريد الأمونيوم (في المحلول المنظم) لتخفيض تركيز أيونات الهيدروكسيد لمستوى لا يسمح بترسيب هذه الهيدروكسيدات.

٤ ـ ٣ ترسيب الهيدروكسيدات Precipitation of hydroxides:

يستفاد كذلك من قاعدة حاصل الإذابة في ترسيب فلزات المجموعة الثالثة على شكل هيدروكسيدات: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}. يستخدم محلول منظم من $NH_4OH + NH_4Cl$ لترسيب فلزات هذه المجموعة.

بالرغم من صغر درجة التأين لهيدروكسيد الأمونيوم إلاّ أن تركيز أيون الهيدروكسيد يكفي لترسيب فلزات المجموعة الثالثة و الرابعة و الخامسة و كذلك المغنيسيوم. لذا يضاف كلوريد الأمونيوم بهدف تخفيض تركيز OH^- إلى الحد الذي تترسب فيه إلا فلزات المجموعة الثالثة.

٤ ـ ٤ ترسيب الكربونات Precipitation of carbonates:

يستخدم كربونات الأمونيوم Ammonium carbonate لترسيب كاتيونات المجموعة الخامسة (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}) على هيئة كربونات في وجود محلول منظم يتكون من هيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم.

يتفكك كربونات الأمونيوم كالآتي:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons 2NH_4^+ + CO_3^{2-} \qquad (1)$$

كما يتفكك كلوريد الأمونيوم كالآتي:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^- \qquad (2)$$

من المعادلات (1) و (2) نلاحظ أن تأثير الأيون المشترك NH_4^+ يجعل تركيز أيون CO_3^{2-} منخفضا لكي يتجاوز الحاصل الأيوني ثابت حاصل الإذابة لكربونات المجموعة الخامسة فقط و يعجز للوصول إلى الحد الذي يترسب فيه كربونات المغنيسيوم، و يبقى كربونات المغنيسيوم ذائبا في المحلول كما هو موضح في المعادلات التالي:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow \quad ([Ca^{2+}] X [CO_3^{2-}] > K_{sp(CaCO3)})$$

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons BaCO_3\downarrow \quad ([Ba^{2+}] X [CO_3^{2-}] > K_{sp(BaCO3)})$$

$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons SrCO_3\downarrow \quad ([Sr^{2+}] X [CO_3^{2-}] > K_{sp(SrCO3)})$$

$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons MgCO_3 \quad ([Mg^{2+}] X [CO_3^{2-}] < K_{sp(MgCO3)})$$

للأيون المشترك كذلك تأثير آخر على تركيز أيون الهيدروكسيد حيث يجعل تركيزه منخفضا و لا يتجاوز التركيز الأيوني قيمة ثابت حاصل الإذابة لهيدروكسيد المغنيسيوم فلا يترسب كما هو موضح في المعادلات التالية:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2$$

$$[Mg^{2+}] x (OH^-]^2 < K_{spMg(OH)2}$$

٥. إذابة الرواسب:

إذابة الرواسب يعتمد على تخفيض قيمة حاصل ضرب تراكيز الأيونات حتى يصبح أقل من ثابت حاصل الإذابة K_{sp} للمركب.

$$\left[A^{m+}\right]^a \times \left[B^{n-}\right]^b < Ksp$$

فإذا أردنا إذابة راسب ما في محلوله المشبع يجب تخفيف تركيز إحدى الأيونات أو كليهما. كما يمكن إذابة الراسب بواسطة تخفيف المحلول بإضافة المزيد من المذيب غير أن هذا غير ممكن من الناحية العملية في غالب الحالات.

و في التحليل النوعي نلجأ إلى تطبيق إحدى الطرق التالية لإذابة الرواسب:

١. تكوين إلكتروليت ضعيف.

٢. تكوين راسب.
٣. تكوين أيون معقد.
٤. تغيير تكافؤ الأيون.

٥ ـ ١ تكوين إلكتروليت ضعيف Formation of a weak electrolyte:

مثال: الكشف عن أيونات الفوسفات بإضافة نترات الفضة.

عند إضافة الكاشف $AgNO_3$ يترسب الفوسفات على هيئة Ag_3PO_4:

$$2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4 + 3NaNO_3 + NaH_2PO_4$$

و يكون الراسب Ag_3PO_4 في اتزان مع أيوناته كالآتي:

$$Ag_3PO_4 \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-}$$

يذوب الراسب Ag_3PO_4 في حمض النيتريك المخفف كالآتي: يتفاعل أيون الفوسفات PO_4^{3-} مع H^+ ليعطي H_3PO_4 كما هو موضح في المعادلة:

$$PO_4^{3-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4$$

فينخفض تركيز PO_4^{3-} و بالتالي $[Ag^+]^3 \ X \ [PO_4^{3-}]$ الذي يصبح أقل من K_{sp} و هكذا نوفر شروط إذابة الراسب Ag_3PO_4. و يمكن كتابة عملية إذابة هذا الراسب كالآتي:

$$Ag_3PO_4 + 3H^+ \rightleftharpoons 3Ag^+ + H_3PO_4$$

٥ ـ ٢ تكوين راسب Formation of a precipitate:

مثال: إذابة فوسفات الفضة Ag_3PO_4 في محلول كلوريد البوتاسيوم KCl تركيزه 0.2 مولار.

عند إضافة KCl للمحلول المشبع من فوسفات الفضة ، يتكون راسب كلوريد الفضة كما هوموضح في المعادلات التالية:

$$Ag_3PO_4 \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-}$$
$$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$$
$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

و لإذابة الراسب AgCl يضاف محلول يوديد الصوديوم NaI و يترسب يوديد الفضة:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$
$$Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI\downarrow$$

يذوب AgCl و يترسب AgI للسبب التالي: K_{sp} ليوديد الفضة ($8.5x10^{-17}$) أقل من K_{sp} لكلوريد الفضة ($1.7 x 10^{-10}$).

٥ ـ ٣ تكوين أيون معقد Formation of a complex ion:

مثال: إذابة الراسب كلوريد الفضة AgCl.

يترسب أيون الفضة بواسطة كاشف حمض HCl المخفف كما يلي:

$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$

و يكون الراسب كلوريد الفضة في اتزان مع أيوناته:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

لا يذوب AgCl في حمض النيتريك و لكن يذوب في هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH وفق المعادلة التالية:

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$$

و يتم الحصول على الأمونيا من محلول هيدروكسيد الأمونيوم حسب المعادلة:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

و في هذه العملية يقل تركيز Ag^+ إلى الحد الذي يكون فيه حاصل ضرب تراكيز أيونات الكلوريد و الفضة أقل من K_{sp} لكلوريد الفضة:

$$[Ag^+] \times [Cl^-] < K_{sp(AgCl)}$$

٥ ـ ٤ تغيير تكافؤ الأيون Valence change of an ion:

في بعض الحالات لا يمكن الحصول على مذيب مناسب يمكن أن يتفاعل مع أحد أيونات المادة المراد إذابتها كما هو الحال في طرق إذابة الرواسب في الأمثلة السابقة. و في هذه الحالات يُلجأ إلى حدوث تفاعل بهدف التخلص من أحد أيونات الراسب.

مثال: إذابة كبريتيدات النحاس و الرصاص و البزموث (ماعدا كبريتيد الزئبقيك):

تذوب هذه الكبريتيدات في حمض النيتريك و في هذه العملية يتأكسد أيون الكبريتيد S^{2-} ليعطي عنصر الكبريت S و تذوب الكبريتيدات كما هو موضح في المعادلات الآتية:

$$CuS \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$$

$$3S^{2-} + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3S + 2NO + 4H_2O$$

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية:

١. عبر عن Ksp لمركب هيدروكسيد الألومينيوم $Al(OH)_3$.

٢. هل يترسب كلوريد الفضة إذا كان تركيز كل من الفضة و الكلوريد يساوي 0.001 مولار؟

٣. أجب بـ (صح) أو (خطأ).

أ. تترسب المجموعة الأولى على هيئة كلوريدات.

ب. تترسب كبريتيدات المجموعة الثانية في وسط قاعدي.

ج. تترسب المجموعة الثالثة في وسط حامضي.

د. يذوب الراسب إذا كان حاصل ضرب تراكيز أيوناته أقل من K_{Sp} لهذا الراسب.

هـ. يحدث ترسيب إذا كان Ksp أعلى من حاصل ضرب تراكيز الأيونات المكونة للراسب.

٤. ما هو الغرض من إضافة كلوريد الأمونيوم أثناء ترسيب كاتيونات المجموعة الثالثة؟

٥. اذكر طرق إذابة الرواسب.

إجابة الامتحان الذاتي

١. $Ksp = [Al^{3+}] X [OH^{-}]^3$

٢. لكي يرسب كلوريد الفضة يجب أن تكون قيمة $[Ag^{+}] X [Cl^{-}]$ أكبر من Ksp.

من الملحق (١) نجد أن Ksp لكلوريد الفضة يساوي $1.7 X 10^{-10}$ و بما أن قيمة $[Ag^{+}] X [Cl^{-}]$ (التي تساوي $1.0 X 10^{-6}$) هي أكبر من قيمة Ksp فيحدث ترسيب لكلوريد الفضة.

٣. أ ـ صح ، ب ـ خطأ ، ج ـ خطأ ، د ـ صح، هـ ـ خطأ.

٤. بالرغم من صغر درجة التأين لهيدروكسيد الأمونيوم إلاّ أن تركيز أيون الهيدروكسيد يكفي لترسيب فلزات المجموعة الثالثة و الرابعة و الخامسة و كذلك المغنيسيوم. لذا يضاف كلوريد الأمونيوم بسبب تخفيض تركيز OH^{-} إلى الحد الذي تترسب فيه إلا فلزات المجموعة الثالثة.

٥. (١) تكوين إلكتروليت ضعيف ، (٢) تكوين راسب (٣) تكوين أيون معقد و (٤) تغيير تكافؤ الأيون.

الملحق (١): ثوابت حاصل الإذابة K_{sp} (عند 25 درجة مئوية)

الآنيون	المركب	K_{sp}
الكلوريدات	$AgCl$	$1.7X10^{-10}$
	$PbCl_2$	$1.6X10^{-5}$
	Hg_2Cl_2	$2.0X10^{-18}$
	$AuCl_2$	$3.2X10^{-25}$
البروميدات	$AgBr$	$5.0X10^{-15}$
	$PbBr_2$	$2.1X10^{-6}$
اليوديدات	AgI	$8.5X10^{-17}$
	PbI_2	$1.4X10^{-8}$
الكربونات	$MgCO_3$	$3.5X10^{-8}$
	$CaCO_3$	$9.0X10^{-9}$
	$SrCO_3$	$9.3X10^{-10}$
	$BaCO_3$	$8.9X10^{-9}$
	$PbCO_3$	$7.4X10^{-14}$
الكبريتيدات	Bi_2S_3	$1.0X10^{-97}$
	CdS	$1.0X10^{-28}$
	CuS	$9.0X10^{-36}$
	PbS	$8.0X10^{-28}$
	MnS	1.410^{-15}
	HgS	$4.0X10^{-53}$
	Ag_2S	$1.0X10^{-49}$
	ZnS	$1.0X10^{-21}$
الهيدروكسيدات	$Mg(OH)_2$	$7.1X10^{-12}$
	$Ca(OH)_2$	$6.5X10^{-6}$
	$Fe(OH)_2$	$2.0X10^{-15}$
	$Fe(OH)_3$	$1.1X10^{-36}$
	$Al(OH)_3$	$2.0X10^{-33}$
	$Sn(OH)_2$	$5.0X10^{-26}$
	$Mn(OH)_2$	$1.2X10^{-11}$
	$Ni(OH)_2$	$1.6X10^{-14}$
	$Cu(OH)_2$	$4.8X10^{-20}$
	$Zn(OH)_2$	$4.5X10^{-19}$
الكبريتات	$CaSO_4$	$2.0X10^{-4}$
	$SrSO_4$	$3.2X10^{-7}$
	$BaSO_4$	$1.5X10^{-9}$
	$PbSO_4$	$6.3X10^{-7}$
	Ag_2SO_4	$1.5X10^{-5}$
الكرومات	$CaCrO_4$	$1.0X10^{-4}$
	$BaCrO_4$	$2.4X10^{-10}$
	Ag_2CrO_4	$1.9X10^{-12}$
	$PbCrO_4$	$1.8X10^{-14}$
	$AgC_2H_3O_2$	$2.3X10^{-3}$

الملحق (٢): الجدول الدوري للعناصر الكيميائية

الجـدول الـدوري للـعنـاصر الكيمـيـائـيـة
THE MODERN PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

Metals | Semimetals | Non-metals

Atomic number العدد الذري — Chemical symbol رمز العنصر — Atomic weight الوزن الذري (11 Na 22.99)

Transition metals

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 *La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.20	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.20	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223.02	88 Ra 226.03	89 **Ac 227.03	104 Unq 261.11	105 Unp 262.11	106 Unh 162.12	107 Uns 262.12											
Alkaline Metals (Except	Alkaline Earth Metals															Halogens	Noble Gases

	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
*	Ce 140.12	Pr 140.91	Nd 144.24	Pm 144.91	Sm 150.36	Eu 151.97	Gd 157.25	Tb 158.93	Dy 162.5	Ho 164.93	Er 167.26	Tm 168.93	Yb 173.04	Lu 174.97	Lanthanides
	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
**	Th 232.04	Pa 231.04	U 238.03	Np 237.05	Pu 244.06	Am 243.06	Cm 247.07	Bk 247.07	Cf 242.06	Es 252.08	Fm 257.10	Md 258.10	No 259.10	Lr 260.11	Actinides

Alkaline metals : الفلزات القلوية - Alkaline earth metals : الفلزات القلوية الأرضية - Transition metals : الفلزات الإنتقالية - Noble gases : الغازات الخاملة - Halogens : الهالوجينات
Metals : الفلزات - Metalloids or semimetals : الشبه الفلزات - Non-metals : الا فلزات

الملحق (٣): الكاتيونات و الآنيونات الشائعة

Anion	Name of Anion	
Br^-	Bromide	البروميد
Cl^-	Chloride	الكلوريد
F^-	Fluoride	الفلوريد
H^-	Hydride	الهيدريد
I^-	Iodide	اليوديد
N^{3-}	Nitride	النيتريد
S^{2-}	Sulfide	الكبريتيد
O^{2-}	Oxide	الأوكسيد
S_2^-	Phosphide	الفوسفيد

Anion	Name of polyatomic anion	
$C_2H_3O_2^-$	Acetate	الخليك
NH_4^+	Ammonium	الأمونيوم
CO_3^{2-}	Carbonate	الكربونات
ClO_3^-	Chlorate	الكلورات
ClO_2^-	Chlorite	الكلورايت
CrO_4^{2-}	Chromate	الكرومات
CN^-	Cyanide	السيانيد
SCN^-	Thiocyanate	الثايوسيانات
$Cr_2O_7^{2-}$	Dichromate	البيكرومات
HCO_3^-	Hydrogen carbonate or bicarbonate	البيكربونات
HSO_4^-	Hydrogen sulfate or bisulfate	كبريتات الهيدروجين
HSO_3^-	Hydrogen sulfite or bisulfite	كبريتيت الهيدروجين
OH^-	Hydroxide	الهيدروكسيد
ClO^-	Hypochlorite	الهيبوكلورات
NO_3^-	Nitrate	النترات
NO_2^-	Nitrite	النتريت
$C_2O_4^{2-}$	Oxalate	الأوكسالات
ClO_4^-	Perchlorate	البيروكلورات
MnO_4^-	Permanganate	البرمنجنات
PO_4^{3-}	Phosphate	الفوسفات
SO_4^{2-}	Sulfate	الكبريتات
SO_3^{2-}	Sulfite	الكبريتيت
$S_2O_3^{2-}$	Thiosulfate	الثيوكبريتات
$S_4O_6^{2-}$	Persulfate	فوق الثيوكبريتات
IO_3^-	Iodate	اليودات
IO_4^-	Periodate	فوق اليودات
CNO^-	Cyanate	السينات

Cation	Name of Cation
Al^{3+}	Aluminum
Ba^{2+}	Barium
Bi^{3+}	Bismuth
Cd^{2+}	Cadmium
Ca^{2+}	Calcium
Cu^+	Copper(I) or cuprous
Cu^{2+}	Copper(II) or cupric
Au^{3+}	Gold(II1)
H^+	Hydrogen
Fe^{2+}	Iron(II) or ferrous
Fe^{3+}	Iron (III) or ferric
Pb^{2+}	Lead(II) or plumbous
Pb^{4+}	Lead(IV) or plumbic
Li^+	Lithium
Mg^{2+}	Magnesium
Hg_2^{2+}	Mercury(I) or mercurous
Hg^{2+}	Mercury(II) or mercuric
Ni^{2+}	Nickel(II)
K^+	Potassium
Ag^+	Silver
Na^+	Sodium
Sr^{2+}	Strontium
Sn^{2+}	Tin (II) or stannous
Sn^{4+}	Tin(IV) or stannic
Zn^{2+}	Zinc

المراجع:

١. إبراهيم زامل الزامل، محمد عبد العزيز الحجاجي، سعد عبد العزيز الطمرة و محمود محمد بان: الكيمياء التحليلة (التحليل الحجمي و التحليل الوزني) ، الطبعة الثالثة ، دار الخريجي للنشر و التوزيع ، ١٤١٩ هـ.

٢. عواض الحصادي، سهل النقاش ، بدر الدين ابراهيم أحمد ، عبد المنعم عبدالرؤوف ، محمد المختار عبدالعزيز و مرعي العجيلي: الأسس النظرية و العملية للتحليل النوعي ، الطبعة الأولى ، جامعة قار يونس، بنغازي ، ١٩٩٤ م .

3. G.D Christian: Analytical Chemistry, 5th edition, John Wiley &Sons, Inc, International edition, 1994.

4. G.H. Jeffrey, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney: Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition, Longman Scientific & Technical, 1989.

5. D.A. Skoog, D.M. West and F.J. Holler, Analytical Chemistry – An Introduction, Saunders College Publishing 6th edition, International edition, 1994

المحتويات